

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЧАЙКА МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.794.4: 546.47/49'24

ДИСЕРТАЦІЯ
ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ І $Cd_xHg_{1-x}Te$ З ТРАВІЛЬНИМИ
КОМПОЗИЦІЯМИ $K_2Cr_2O_7$ – МІНЕРАЛЬНА КИСЛОТА – РОЗЧИННИК

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.В.Чайка

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Томашик Василь Миколайович**, доктор хімічних наук,
професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Чайка М.В. Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 “Фізична хімія”. – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2019.

Встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник. Вперше у відтворених гідродинамічних умовах, використовуючи метод диску, що обертається, визначено кінетичні закономірності процесу розчинення поверхні цих напівпровідників у рідкому активному середовищі. За результатами експериментів, використовуючи метод математичного планування, побудовано 24 діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” вказаних матеріалів у водних розчинах 6 систем: $K_2Cr_2O_7$ – HBr – цитратна, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – оксалатна, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – тартратна, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ацетатна, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – лактатна кислоти, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь та визначено концентраційні межі полірувальних, селективних або неполірувальних розчинів.

Визначено вплив органічного компонента та природи напівпровідників на швидкість і характер розчинення, стан обробленої поверхні CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Показано, що при поліруванні твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ розробленими травильними композиціями зі збільшенням у їх складі вмісту Zn швидкість розчинення зростає, границі областей полірувальних розчинів розширюються, а стан полірованої поверхні покращується.

За даними кінетичних досліджень виявлено, що взаємодія монокристалів з полірувальними розчинами лімітується стадією дифузії. Із аналізу залежностей швидкості полірування від температури підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного розчинення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у бромвиділяючих розчинах систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник. Досліджено процес хіміко-механічного полірування поверхні цих монокристалів травильними композиціями $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{EG}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ і встановлено вплив природи модифікаторів в'язкості (EG, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, гліцерин) на швидкість розчинення та стан полірованої поверхні.

Методами мікроструктурного аналізу, атомно-силової та растрової електронної мікроскопії вивчено стан і склад поверхні напівпровідників після травлення та встановлено, що полірування розробленими травниками сприяє формуванню надгладкої ($R_a \leq 10$ нм) поверхні CdTe з близьким до стехіометричного співвідношенням $[\text{Cd}]/[\text{Te}]$, на якій відсутні домішки хрому.

Створено серію нових повільних полірувальних травників з контрольованою швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів (0,1-10,3 мкм/хв), що дозволяє використовувати їх для потоншення пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів матеріалу та фінішної обробки поверхні досліджуваних монокристалів і плівок.

Ключові слова: хімічне розчинення, бромвиділяючі розчини, поверхня, тверді розчини, травлення, полірування, травильні композиції.

SUMMARY

Chayka M.V. Physico-chemical interaction of CdTe single crystals and $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions with $K_2Cr_2O_7$ – mineral acid – solvent etching compositions. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemical Sciences, specialty 02.00.04 “Physical chemistry”. – V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv. – I.M. Frantsevych Institute of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The regularities of the physical-chemical interaction of the CdTe single crystals and $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions with aqueous solutions of the $K_2Cr_2O_7$ – mineral acid – solvent systems have been established. For the first time, under the reproducible hydrodynamic conditions, the kinetic regularities of the dissolution process of a semiconductor single crystal surfaces in a liquid active medium have been determined using a rotating disc method. According to the results of experiments, using the method of mathematical simulation, 24 diagrams “*solution composition – dissolution rate*” of these materials in aqueous solutions of 6 systems ($K_2Cr_2O_7$ – HBr – citric acid, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – oxalic acid, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – tartaric acid, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – acetic acid, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – lactic acid, $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ethylene glycol) were constructed, and concentration limits of solutions were found that exhibit polishing, selective or non-polishing effect on the surface of the semiconductors under study.

The influence of the organic components and the semiconductors on the rate and nature of the dissolution, as well as the condition of the treated surface CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ were established. It is shown that during the polishing of $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solutions using the developed etching compositions, the dissolution rate increases with increasing of Zn content, the boundaries of the areas of the polishing solutions widen, and the state of the polished surface improves. It has been found that with increasing mixing rate and etching temperature, the dissolution rate of single crystals increases. The value of the apparent activation

energy of the dissolution process of these materials was calculated ($E_a = 8.6-35.8$ kJ/mol). According to the kinetic studies, the interaction of the semiconductor single crystals with polishing solutions is found to be limited by the diffusion stage. Constructing the dependence of the polishing rate on temperature helped to establish the existence of a compensating effect in the kinetics of chemical dissolution of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ in the bromine-emerging solutions of the $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ solvent systems. It has been found that it is influenced by the nature of the solutions used for chemical-dynamic polishing rather than semiconductor material.

The process of chemical-mechanical polishing of the surface of single crystals by etching compositions based on $K_2Cr_2O_7$ was investigated. The effect of the modifier viscosity on the dissolution rate and the condition of the polished surface was determined. It was found that by introducing to the basic solutions of different amounts of tartaric acid, ethylene glycol or glycerol, the polishing rate of semiconductors can be adjusted and the etching solutions can be obtained with a wide range of dissolution rates (0.8-32 $\mu\text{m}/\text{min}$).

The morphology and surface composition of the semiconductors studied after dissolution have been investigated by the methods of atomic force microscopy and scanning electron microscopy. It is established that the chemical-dynamic and chemical-mechanical polishing using the developed etching compositions contributes to the formation of a super-smooth ($R_a \leq 10$ nm), stoichiometric surface of single crystals.

A series of new slow etching compositions with a controlled dissolution rate (0.1-10.3 $\mu\text{m}/\text{min}$) have been developed, that allows them to be used to reduce the thickness of the plates to the specified sizes, to remove thin layers of material and to finish treatment of the single crystals surfaces.

Keywords: chemical dissolution, bromine emerging solutions, surface, solid solutions, etching, polishing, etching compositions.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Чайка М.В. Хімічна взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr (HCl)/ **М.В. Чайка**, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 1. – С. 51-56. *(персональний внесок дисертанта: визначено концентраційний інтервал полірувальних і неполірувальних розчинів системи K₂Cr₂O₇ – HBr (HCl)).*
2. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr – C₄H₆O₆/ **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 6. – С. 99-106. *(персональний внесок дисертанта: побудовано діаграми “склад розчину – швидкість травлення” для монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te).*
3. Чайка М.В. Хімічне травлення монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr – ацетатна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, Р.О. Денисюк // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2018. – Вип. 805: Хімія. – С. 46-52. *(персональний внесок дисертанта: досліджено залежність V_{пол} від концентрації і температури, та встановлено лімітуючі стадії процесу розчинення).*
4. Chayka M.V. Optimization of bromine-emerging etching compositions K₂Cr₂O₇ – HBr – ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 1. – P. 189-196. *(персональний внесок дисертанта: проведено ХДП*

поверхні CdTe і твердих розчинів та досліджено стан полірованої поверхні).

5. Chayka M.V. Chemical-mechanical polishing of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ single crystal surfaces by $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – solvent etchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 2. – P. 412-418. (персональний внесок дисертанта: встановлено вплив розведення травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG (C_4H_6O_6)$ на розмір областей полірувальних розчинів та стан полірованої поверхні).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Чайка М. Хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних сумішах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / **М. Чайка**, Р. Денисюк, З. Томашик, В. Томашик // XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31 травня 2017 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2017. – Н13 (заочна участь).
2. Chayka M.V. Removing of thin layers from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $HBr - K_2Cr_2O_7 - ethylene glycol$ etching compositions / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk // XVI Intern. Conf. “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory of Prof. Dmytro Freik)”, May 15-20, 2017 :Materials / Ed. by Prof. Prokopiv V.V.– Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 182 (заочна участь).
3. Чайка М.В. Вплив природи органічного компонента на хімічне розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - розчинник$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Д.Ю. Панасюк // Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17-18 травня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2017. – С. 125-128 (усна доповідь).

4. Чайка М.В. Формування полірованої поверхні монокристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / **М.В. Чайка** // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжн. участю “Лашкарьовські читання – 2017”, 5-7 квітня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2017. – С. 26-27 (*усна доповідь*).
5. Чайка М.В. Розробка і оптимізація методики хіміко-механічного полірування поверхні $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь / **М.В. Чайка**, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжн. участю “Лашкарьовські читання – 2018”, 4-6 квітня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2018. – С. 28-29 (*усна доповідь*).
6. Чайка М.В. Особливості формування бромвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні $CdTe$ /**М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 194-197 (*усна доповідь*).
7. Чайка М.В. Розробка і оптимізація травників $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь для хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // 8 Міжн. наук.-техн. конф. “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, 28 травня – 1 червня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Одеса, 2018. – С. 172 (*заочна участь*).
8. Чайка М.В. Хімічне розчинення монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ тартратна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // XX Укр. конф. з неорган. хімії, 17-20 вересня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Дніпро, 2018. – С. 91 (*заочна участь*).
9. Чайка М.В. Електрохімічні процеси при розчиненні $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь / **М.В. Чайка**,

- З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, Д.Ю. Панасюк, В.М. Томашик // III Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17 квітня 2019 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2019. – С. 245-247 (*усна доповідь*).
10. Chayka M.V. Development of method of removing of thin layers from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $K_2Cr_2O_7 - HBr - lactic\ acid$ etchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk, G.P. Malanych // XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, May 20-25, 2019 : Abstract book / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 142 (*заочна участь*).
11. Чайка М. Особливості хімічного розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ / **М. Чайка**, З. Томашик, Р. Денисюк, Д. Панасюк, В. Томашик, Г. Маланич // XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5 червня 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019. – 318 (*заочна участь*).

ЗМІСТ

ЗМІСТ	10
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ З ТРАВІЛЬНИМИ РОЗЧИНАМИ НА ОСНОВІ СПОЛУК ХРОМУ (VI) ТА ГАЛОГЕНІДНИХ КИСЛОТ (Огляд літератури).....	21
1.1. Фізико-хімічні властивості напівпровідників CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Hg_{1-x}Cd_xTe$	21
1.2. Хімічне травлення напівпровідникових кристалів як окремий випадок реакції розчинення на межі розділу фаз	25
1.2.1. Узагальнена кінетична модель процесу розчинення.....	25
1.2.2. Хімічний і електрохімічний механізм розчинення.....	26
1.2.3. Розчинення з дифузійним і кінетичним механізмом лімітування швидкості	27
1.2.4. Вплив гідродинамічних умов на параметри хімічного травлення напівпровідникових матеріалів	30
1.3. Проблеми хімічної обробки поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$	33
1.3.1. Механічне та хіміко-механічне полірування кристалів	33
1.3.2. Хімічне травлення поверхні напівпровідникових матеріалів	37
1.3.2.1. Основи формування травільних композицій.....	37
1.3.3. Особливості взаємодії напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ з травільними композиціями на основі сполук шестивалентного хрому	39
1.3.3.1. Травільні композиції на основі CrO_3	40
1.3.3.2. Травники на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$	42
1.3.3.3. Травільні розчини на основі $K_2Cr_2O_7$	45
Висновки з літературного огляду	55
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	57

2.1. Механічна та хімічна обробки поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$	57
2.2. Дослідження кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідникових матеріалів	60
2.3. Оптимізація складу травильних композицій за допомогою математичного планування експерименту на симплексах	65
2.4. Дослідження поверхні	70
2.4.1. Мікроструктурні дослідження.....	70
2.4.2. Метод атомно-силової мікроскопії	71
2.4.2. Растрова електронна мікроскопія.....	71
2.5. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення напівпровідників	72
2.6. Вихідні матеріали.....	74
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ ТА $Cd_xHg_{1-x}Te$ У ГАЛОГЕНВИДІЛЯЮЧИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ $K_2Cr_2O_7 - HCl$ ТА $K_2Cr_2O_7 - HBr$	
$K_2Cr_2O_7 - HCl$ ТА $K_2Cr_2O_7 - HBr$	75
3.1. Дослідження фізико-хімічної взаємодії $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HCl$	75
3.1.1. Хімічна взаємодія $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HCl$	76
3.1.2. Визначення електродних потенціалів саморозчинення $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HCl$	78
3.2. Хімічне розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$	81
3.2.1. Особливості формування бромвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні напівпровідників	81
3.2.2. Хімічна взаємодія $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$	87
Висновки до розділу 3	92

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – ОРГАНІЧНА КИСЛОТА.....	95
4.1. Хімічне розчинення напівпровідників у травильних композиціях K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – органічна кислота	95
4.1.1. Фізико-хімічна взаємодія CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te з водними розчинами K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – цитратна кислота (C ₆ H ₈ O ₇).....	96
4.1.2. Хімічне розчинення CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te травильними композиціями K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – оксалатна кислота (C ₂ H ₂ O ₄).....	100
4.1.3. Хімічна взаємодія CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te з водними розчинами K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – тартратна кислота (C ₄ H ₆ O ₆).....	105
4.1.4. Хіміко-динамічне полірування поверхні монокристалів CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te у водних розчинах системи K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – ацетатна кислота (CH ₃ COOH)	109
Висновки до розділу 4	114
РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te У РОЗЧИНАХ СИСТЕМ K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ ТА K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – ЛАКТАТНА КИСЛОТА	116
5.1. Взаємодія CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te з водними розчинами K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – лактатна кислота (C ₃ H ₆ O ₃).....	116
5.2. Фізико-хімічна взаємодія CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te з водними розчинами системи K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – етиленгліколь (C ₂ H ₆ O ₂).....	122
5.2.1 Хімічне розчинення монокристалів CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te травильними композиціями K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – етиленгліколь....	122
5.2.2. Визначення електродних потенціалів саморозчинення CdTe та Zn _x Cd _{1-x} Te в травильних композиціях K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – етиленгліколь.....	126
Висновки до розділу 5	129
РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	132

6.1. Загальні закономірності хімічної взаємодії монокристалів CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te з водними розчинами K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr	132
6.2. Вплив природи органічного розчинника у складі травників K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – розчинник на швидкість і характер розчинення монокристалів CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te.....	135
6.3. Оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій та технологічних режимів для хімічної обробки поверхні CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te.....	139
6.4. Застосування водних розчинів K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – розчинник для хіміко-механічного полірування поверхні CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te ..	141
6.5. Компенсаційний ефект у кінетиці хімічного розчинення CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te в бромвиділяючих травниках K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – розчинник	147
6.6. Дослідження стану поверхні CdTe та твердих розчинів Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te після різних типів обробки.....	150
6.7. Застосування оптимізованих травильних композицій систем K ₂ Cr ₂ O ₇ – HBr – розчинник для обробки поверхні CdTe, Zn _x Cd _{1-x} Te та Cd _x Hg _{1-x} Te при виготовленні робочих елементів приладів	157
Висновки до розділу 6	160
ВИСНОВКИ.....	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	164
ДОДАТКИ.....	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ХДП – хіміко-динамічне полірування;

ХМП – хіміко-механічне полірування;

$V_{\text{пол}}$ – швидкість полірування;

v – швидкість розчинення;

γ – швидкість перемішування розчину;

T – температура;

φ – електродний потенціал;

τ – час;

K_n – константа нестійкості комплексу;

ЕГ – етиленгліколь, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$;

ГЛ – гліцерин, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$;

ТА – тартратна кислота, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

БР – базовий розчин;

E_a – уявна енергія активації процесу розчинення;

C_E – передекспоненційний множник;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

R_a – параметр шорсткості поверхні: середнє арифметичне відхилення профілю;

R_z – параметр шорсткості поверхні: висота нерівностей профілю по 10 точках;

R_{ms} – параметр шорсткості поверхні: усереднена величина шорсткості;

R_{max} – параметр шорсткості поверхні: максимальна висота профілю.

ВСТУП

Актуальність теми. Напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B^{VI}$ володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей і застосовуються при виробництві детекторів рентгенівського і γ -випромінювання, фотоприймачів для ІЧ-області спектра, оптоелектронних приладів, сонячних батарей. Важливою передумовою їх використання для виробництва робочих елементів таких приладів є формування високоякісної полірованої і структурно досконалої поверхні, від стану якої залежить якість, довговічність та надійність створених пристроїв. Під час попередньої механічної обробки поверхні пластин, на ній утворюється значний деформований шар, який істотно впливає на властивості напівпровідника. Це викликає необхідність розробляти оригінальні технології механічної, хіміко-механічної та хімічної обробки поверхні напівпровідникових монокристалів.

В процесі хімічного травлення напівпровідників, яке базується на різниці хімічної активності структурних складових кристалів, виділяють два головних етапи: окиснення та наступне розчинення продуктів, що утворюються. Реакція окиснення визначається значеннями термодинамічних констант матеріалу, а її швидкість лімітується процесами переносу. Швидкість травлення монокристалів напівпровідників пов'язана з дефектами на їх поверхні. Крім того, визначальними факторами є температура, при якій проводиться процес, та концентрація компонентів травника, яка визначає характер його дії на поверхню.

Важливість вивчення кінетики та механізму процесу розчинення, вдосконалення технології обробки поверхні напівпровідників обумовлено відсутністю систематичних і комплексних досліджень закономірностей хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$. Наявні в літературі дані носять, в основному, емпіричний характер, не містять відомостей про зв'язок кінетичних закономірностей з механізмом полірування, в них не приділяється належна

увага впливу складу травильних композицій та гідродинамічних умов на особливості фізико-хімічної взаємодії монокристалів з травильними розчинами та якість обробленої поверхні.

Попередні експериментальні дослідження показали перспективність застосування для різних обробок поверхні напівпровідників сумішей водних розчинів $K_2Cr_2O_7$ (окисник), мінеральних (неорганічне середовище) та органічних (розчинник) кислот. Саме тому проведення комплексних досліджень фізико-хімічних процесів, які відбуваються на границі розділу поверхні досліджуваних напівпровідників з вказаними травильними композиціями є **актуальною задачею** при розробці нових травильних композицій та оптимізації режимів хімічного полірування напівпровідникових пластин при виготовленні приладів електронної техніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: № 011211002349 “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр.), № 0116U002626 “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконкомпозитах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр.), № 0116U002626 “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і твердих розчинів на їх основі” (2017-2021 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, встановлення концентраційних меж травильних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідників, виявлення впливу природи компонентів травника, напівпровідникового матеріалу та

складу твердих розчинів на швидкість і характер їх розчинення, дослідження морфології і складу поверхневих шарів після хімічного полірування, розробка і оптимізація травильних розчинів з малими швидкостями розчинення та технологічних режимів ХДП і ХМП для формування високоякісної поверхні напівпровідникових матеріалів.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення таких основних **задач**:

- дослідити кінетичні закономірності (залежність швидкості розчинення від концентрації та температури) і встановити характер фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник;
- побудувати діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” та встановити концентраційні межі розчинів, які виявляють полірувальну, селективну або неполірувальну дію щодо поверхні досліджуваних напівпровідників;
- встановити вплив природи напівпровідникових матеріалів і компонентів травників, а також гідродинамічних умов на характер взаємодії розроблених травильних композицій з досліджуваними монокристалами та якість полірованої поверхні;
- визначити потенціали саморозчинення електродів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у розроблених травильних розчинах і побудувати їх залежності від концентрації та часу;
- дослідити стан поверхні кристалів після різних етапів обробки;
- визначити склад поверхневих шарів монокристалів після травлення розробленими полірувальними розчинами;
- оптимізувати склади травників та розробити методики і режими обробки поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Об’єкт дослідження - закономірності хімічного розчинення поверхні напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ у рідкому активному середовищі.

Предмет дослідження – фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник.

Методи дослідження – метод диску, що обертається, методи хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП), математичне планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе), потенціометричний метод, металографічний і профілометричний аналізи, атомно-силова мікроскопія (АСМ), скануюча електронна мікроскопія (рентгеноспектральний аналіз).

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше за допомогою методу диску, що обертається, встановлено кінетичні закономірності процесу розчинення CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, побудовано 24 діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” вказаних матеріалів та з’ясовано склади полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів.

2. Виявлено вплив природи галогенідної кислоти (HBr і HCl) та органічного розчинника на швидкості хімічного розчинення та розміщення і розмір концентраційних меж полірувальних і селективних травильних розчинів.

3. Встановлено, що вміст цинку в складі твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}Te$ впливає на розмір областей полірувальних розчинів та швидкість хімічного розчинення.

4. Виявлено залежність швидкості ХМП від розведення базових полірувальних травників $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник, встановлено вплив природи і концентрації органічних розчинників на властивості сформованих травильних композицій, якість полірованої поверхні досліджуваних монокристалів та склад їх поверхневих шарів.

5. Вперше встановлено дифузійний та/або змішаний механізм взаємодії напівпровідників з травильними композиціями систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник і виявлено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення поверхні цих монокристалів та показано, що на нього впливає природа розчинів, які використовують для ХДП, а не природа напівпровідникового матеріалу.

6. Вперше встановлено елементний склад поверхневих шарів після полірування розробленими травниками та виявлено відсутність у них домішок хрому.

7. За даними кінетичних досліджень та вимірювань шорсткості поверхні після травлення оптимізовано відповідні склади травильних композицій і режими ХДП та ХМП для формування полірованих поверхонь CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з шорсткістю $R_a < 10$ нм.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Визначено концентраційні межі травильних композицій $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – органічний розчинник, які дають змогу проводити контрольоване за товщиною зняття порушеного шару з поверхні пластин, в тому числі видалення тонких шарів (до 1 мкм), що робить їх перспективними для фінішного ХДП напівпровідників.

2. Оптимізовані склади полірувальних травників з невеликими швидкостями полірування (для ХДП – 0,1-10,3 мкм/хв, а ХМП – 0,8-30,8 мкм/хв) запропоновано застосовувати на різних етапах хімічної обробки досліджуваних монокристалів та створено технологічну схему операцій формування полірованої поверхні.

3. Розроблені методики хімічної обробки поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ розчинами $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, які володіють гарними полірувальними властивостями та сприяють зменшенню шорсткості (R_a) з 1210 нм (після різки) до 0,5-1 нм після фінішного полірування.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом самостійно проведено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних з хімічної взаємодії поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ з травильними розчинами на основі сполук хрому (VI) та галогенідних кислот. Основні експериментальні дослідження, які включали приготування травильних розчинів заданого складу, проведення процесів ХДП та ХМП, визначення концентраційних меж розроблених травників, підбір компонентів для промивки зразків після розчинення, встановлення існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення виконано автором самостійно під керівництвом к.х.н. Томашик З.Ф. згідно з вказівками

наукового керівника. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення електродів досліджуваних матеріалів у травильних розчинах проведено в Житомирському державному університеті імені Івана Франка спільно з к.х.н. Денисюком Р.О. Вивчення морфології поверхні монокристалів методом атомно-силової мікроскопії виконано спільно з к.ф.-м.н. Корчовим А.А. в Центрі колективного користування приладами ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Дослідження складу поверхні із використанням растрової електронної мікроскопії здійснено спільно з д.ф.-м.н. Ткачом В.М. в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. Планування експериментальних досліджень, обговорення та обробка їх результатів, формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Томашиком В.М., а також к.х.н. Томашик З.Ф., к.х.н. Маланич Г.П. та к.х.н. Денисюком Р.О.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи представлено на наступних конференціях: XVI і XVII наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (Львів, 2017, 2019), XVI and XVII International Conferences on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2017, 2019), I, II та III Всеукраїнських наукових конференціях “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Житомир, 2017, 2018, 2019), конференціях молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання” (Київ, 2017, 2018), 8 Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології” (Одеса, 2018), XX Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 друкованих праць: 5 статей у фахових виданнях та 11 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури за темою дослідження, шести розділів, висновків і списку використаних літературних джерел, що містить 220 найменувань. Матеріали викладено на 190 сторінках, робота містить 45 рисунків та 25 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ З ТРАВІЛЬНИМИ РОЗЧИНАМИ НА ОСНОВІ СПОЛУК ХРОМУ (VI) ТА ГАЛОГЕНІДНИХ КИСЛОТ (Огляд літератури)

1.1. Фізико-хімічні властивості напівпровідників CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Hg_{1-x}Cd_xTe$

Більшість напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ утворюють метали II B групи, адже елементи II A групи через велику різницю електронегативності з халькогенами VI групи утворюють сполуки переважно з іонним типом хімічного зв'язку, які здебільшого є діелектриками [1].

Дані сполуки кристалізуються в решітках кубічного типу: сфалериту та в'юртциту (рис.1.1), які характеризуються однаковими координаційними числами не тільки в першій, але й в другій координаційній сфері [2].

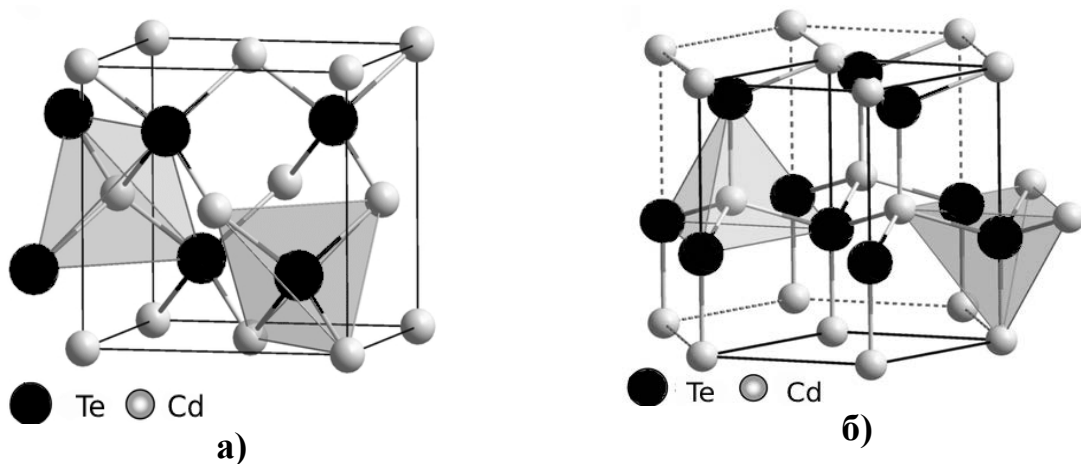


Рис.1.1. Кристалічні структури типу в'юртциту (а) та сфалериту (б) [2].

Кристалічна структура сфалериту відрізняється від структури в'юртциту положенням атомів в третій координаційній сфері, в якій міжатомні відстані більші [3]. Існує безперервний перехід від однієї структури до іншої, адже для всіх сполук типу $A^{II}B^{VI}$ сфалерит є низькотемпературною модифікацією, а в'юртцит – високотемпературною. В цих структурах кожен атом оточений чотирма атомами іншого виду, які розташовані в тетраедричних напрямках:

тому атоми A^{II} та B^{VI} проявляють однакову валентність – 4, що досягається за рахунок виникнення двох донорно-акцепторних зв'язків [3-4].

Зі збільшенням порядкового номера A^{II} та B^{VI} на ковалентно-іонний міжатомний зв'язок $A^{II}B^{VI}$ накладається певна частка металічного зв'язку, тобто проходить ще більше розмивання електронних хмар ковалентних зв'язків, які зміщені в сторону атомів B^{VI} . При цьому збільшення металічності зв'язку відбувається в основному за рахунок зменшення іонності. У порівнянні з напівпровідниками типу $A^{III}B^V$ в халькогенідах сильніше виражена іонна складова зв'язку, що обумовлено великою різницею в електронегативності елементів [1, 4]. Деякі фізико-хімічні властивості сполук типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема, $A^{II}Te$, представлені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Фізико-хімічні властивості напівпровідників типу $A^{II}Te$
(структура сфалериту)

Параметр	ZnTe	CdTe	HgTe
Густина, г/см ³	6,34 [5]	5,85 [7]	8,1 [6]
Період ґратки, (при 300 К), Å [9]	6,1 [5]	6,48	6,43
Мікротвердість, мПа [9]	800-900	600 [8]	370
Температура плавлення, °С	1295 [5]	1041 [9]	670 [6]
Енергія атомізації, кДж/моль [9]	456	402	310
Ширина забороненої зони, (при 300 К), еВ [9]	2,26 [5]	1,51	0,02
Рухливість електронів при 300 К, см ² /(В·с) [9]	340	1050	30000
Рухливість дірок при 300 К, см ² /(В·с) [9]	110-220	80-500	200
Питомий опір, Ом·см [9]	6,17	10	0,008

Для наведених матеріалів спостерігається закономірна зміна найважливіших властивостей в залежності від зростання порядкових номерів компонентів. Так, зі збільшенням атомної маси атомів A^{II} закономірно зменшуються ширина забороненої зони і температура плавлення сполук. Одночасно зростає металічність зв'язку за рахунок зменшення його іонної

складової, і, як наслідок, відбувається закономірне зростання рухливості електронів [10-12].

Для системи CdTe–ZnTe характерне утворення неперервного ряду твердих розчинів з кубічною структурою цинкової обманки (сфалериту) $Zn_xCd_{1-x}Te$ [13-16], яке зумовлене однаковою кристалічною структурою CdTe і ZnTe, подібними параметрами елементарних комірок ($a_{ZnTe}=6,1 \text{ \AA}$; $a_{CdTe}=6,48 \text{ \AA}$) та близькими значеннями ступеня іонності – ефективний заряд цинку в ZnTe становить $+0,066 e$, а кадмію в CdTe – $+0,089 e$ [17]. Виявлено [18], що зі збільшенням вмісту цинку у складі твердих розчинів зростає ширина забороненої зони від 1,44 eV (для CdTe) до 2,2 eV для ZnTe, а найпоширеніші тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ (при $x = 0,08-0,15$) мають ширину забороненої зони – 1,6 eV.

Авторами [19] встановлено причину немонотонної зміни концентраційних залежностей ряду структурно-чутливих властивостей (теплопровідність, теплоємність, коефіцієнт дифузії) $Zn_xCd_{1-x}Te$ при $0 < x < 0,3$. Так, рентгенівські дослідження [20] показали, що при концентрації цинку менше 4 мол. % електронна густина атома телуру, який розміщений між кадмієм та цинком, зміщується в бік цинку, що призводить до напруження зв'язку між телуром і кадмієм. При вмісті $Zn > 4$ ат. % напруження зменшується, положення телуру внаслідок збільшення координаційного числа стає більш рівноважним і відбувається стабілізація твердого розчину [21].

Унікальність фізико-хімічних властивостей твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ обумовлює їх широке практичне застосування як підкладок для вирощування епітаксійних плівок $Cd_xHg_{1-x}Te$, а також при виготовленні детекторів рентгенівського та γ -випромінювання [22-23]. Тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ – основний матеріал інфрачервоної електроніки [24-27], а нанорозмірні структури на його основі широко використовують при створенні інфрачервоних фотодетекторів (бар'єри Шоттки), структур типу *метал–діелектрик–напівпровідник*, фотодіодів, інжекційних лазерів [28-32]. Період ґратки CdTe відрізняється від HgTe лише на 0,2% (табл.1.1) та сприяє утворенню ряду

твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ і дозволяє вирощувати тонкі плівки на підкладках CdTe [33]. Змінюючи вміст Hg у складі твердих розчинів, можна регулювати ступінь металічності сполук, адже для CdTe характерні напівпровідникові властивості, а для HgTe – металічні (напівпровідник, у якого нульова ширина забороненої зони) [34]. Неперервний ряд твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ *n*- та *p*-типів провідності утворюється за рахунок заміщення кадмієм вакансій Hg або його проникнення в октаедричні порожнини оточення Te [35]. Автори [36] виявили, що у твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ *n*-типу провідниками є вакансії телуру в аніонній підградці, утворені як за механізмом впровадження, так і заміщення, відбувається зменшення концентрації носіїв заряду зі збільшенням вмісту CdTe.

Метод вирощування напівпровідникових матеріалів вибирають в першу чергу керуючись їх фізичними і хімічними властивостями. Монокристали типу $A^{II}B^{VI}$ одержують в основному двома способами: направленою кристалізацією розплаву (метод Бріджмена) та вирощуванням із парової фази [37].

Автори [36, 38-41] пропонують вирощувати монокристали CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ методом Бріджмена під високим тиском інертного газу у відкритому тиглі. Його суть полягає в тому, що створюються умови для зародження кристалу в одній точці нижньої частини злитку і відбувається кристалізація в полі термічного градієнту, при цьому в камері росту забезпечують тиск інертного газу в 12-15 МПа, а це, в свою чергу, сповільнює масоперенос. Перевагою методу є можливість вирощування напівпровідників сталих розмірів з однорідним розподілом домішок. Недолік – часткова зміна складу розплаву під час кристалізації і, як наслідок, зміна властивостей вирощених кристалів [42-43]. Саме тому для її уникнення під час кристалізації створюють високий тиск одного з компонентів над розплавом.

Вирощувати монокристали з парової фази можна при безпосередній взаємодії пари компонентів. Крім того, у цій парі може відбуватися реакція заміщення. Так, наприклад, монокристали CdS одержують взаємодією пари металічного кадмію з сірководнем. Для вирощування монокристалів типу $A^{II}B^{VI}$

з парової фази використовують також сублимацію вже синтезованого порошкоподібного матеріалу [1, 4]. Недоліком даного методу є мала керованість процесом росту кристалів, довготривалість вирощування (від 2 до 4 тижнів), а тому й великі енергозатрати, проте він дає можливість вирощувати матеріали високої структурної досконалості [44].

1.2. Хімічне травлення напівпровідникових кристалів як окремий випадок реакції розчинення на межі розділу фаз

Більшість хімічних процесів, які пов'язані з очищенням поверхні напівпровідників, виявленням їх структурних дефектів, видаленням матеріалу, відносяться до процесів хімічного травлення. За характером взаємодії з речовиною хімічне травлення є реакцією розчинення, яку автори [45] розглядають як процес на границі поділу фаз “*кристал – розчин*”, де відбувається перехід атомів або інших структурних одиниць кристалу в розчин внаслідок їх хімічної взаємодії з активними компонентами травника.

1.2.1. Узагальнена кінетична модель процесу розчинення

Розчинення напівпровідникових матеріалів – це гетерогенний каталітичний процес, який включає наступні послідовні етапи [46]:

1. Підведення реагуючих іонів чи молекул до поверхні напівпровідника в результаті їх дифузії з розчину.
2. Захоплення та міграція іонів чи молекул по поверхні.
3. Утворення поверхневого комплексу.
4. Наступна адсорбція комплексу поверхнею.
5. Утворення на поверхні активованого комплексу.
6. Адсорбція активованого комплексу.
7. Дисоціація активованого комплексу на продукти реакції.
8. Адсорбція продуктів реакції поверхнею.
9. Десорбція кінцевих продуктів реакції.

10. Дифузія десорбованих продуктів в травник.

Адсорбція іонів або молекул призводить до утворення на поверхні напівпровідника адсорбованих комплексів. Ці комплекси згодом дисоціюють на продукти реакції та утворюють міжфазний шар. Всі наступні реакції між кристалом і травником залежать від стійкості та розчинності продуктів реакції, які утворюються на поверхні. Якщо їх розчинність низька, то товщина шару зростає і процес розчинення згодом припиняється. Це найчастіше відбувається при високій концентрації кислот або у в'язких сумішах. Якщо ж продукти реакції добре розчинні, товщина шару може тимчасово зменшуватися, а процес розчинення проходити швидше. В таких випадках важливу роль відіграє дифузія реагуючих та прореагованих частинок з поверхнею, а також реакції на поверхні напівпровідника [46].

Існує декілька типів реакцій на поверхні кристалу під час його розчинення, яке відбуваються лише тоді, коли виділяється енергія. Процес може бути чисто фізичним, а може протікати з утворенням продуктів реакції, які утворилися в результаті взаємодії напівпровідника з травильними композиціями. Тому після розчинення в травнику можуть існувати іони (або молекули чи атоми) кристалу або ж продукти реакції.

1.2.2. Хімічний і електрохімічний механізм розчинення

Розчинення напівпровідників автори [47-48] розглядають як процес окислення поверхні від нульового до деякого вищого стану, в результаті чого відбувається або розчинення в електроліті, або утворення на поверхні кристалів нерозчинних продуктів. Він протікає без пропускання електричного струму через зразок, тому гетерогенна система “*кристал – розчин*” електронейтральна [49-50], а загальне рівняння реакції окислення поверхні твердого тіла можна записати як:



де Sc – напівпровідник, а Sc^{x+} – продукт його окислення, O – окисник, а Red – його відновлена форма. На границі поділу фаз можливе протікання з однаковими швидкостями двох взаємопов’язаних реакцій – катодної та анодної [49]:



Вони в сумі й складають реакцію (1.1), яка є електрохімічною.

Автори [51] показали, що швидкість реакцій з хімічним механізмом розчинення не залежить від поляризації напівпровідникового електроду. Тоді як катодна та анодна поляризації змінюють активність нуклео- та електрофільних реагентів, тому швидкість реакцій 1.2-1.3 визначається знаком та величиною заряду електроду. При розчиненні за електрохімічним механізмом необхідно щоб постійно відбувалося перенесення електронів з об’єму електроду. Для напівпровідників особливістю процесу окислення є участь у ньому двох типів зарядів – електронів та дірок, тому в процесі розчинення важливо дотримуватися не тільки балансу зарядів, але і балансу за окремими енергетичними зонами напівпровідника.

Неоднорідне розчинення поверхні може відбуватися у місцях накопичення домішок або дефектів ґратки, тому що в цих місцях швидкості катодної та анодної реакцій стають більшими, ніж на вільній від дефектів поверхні. Так, місця виходу дислокацій на поверхню можуть виступати як аноди в процесі розчинення та призводити до утворення дислокаційних ямок травлення [47-48].

1.2.3. Розчинення з дифузійним і кінетичним механізмом лімітування швидкості

Розчинення поверхні напівпровідників – типовий приклад гетерогенного хімічного процесу і за сучасною дифузійно-кінетичною теорією він проходить у декілька стадій: на першій стадії відбувається підведення реагуючих частинок до поверхні кристалу, на наступній проходить гетерогенна хімічна взаємодія

атомів твердого тіла з активними компонентами травника, а потім здійснюється відведення продуктів цієї взаємодії із зони реакції. Сумарна швидкість такого гетерогенного процесу визначається швидкостями окремих стадій реакції, а весь процес у цілому лімітує найповільніша стадія. Зокрема, коли такою стадією є подача або відвід реагентів від поверхні напівпровідника, то процес протікає за дифузійним механізмом. У тому випадку, коли найповільнішою є стадія хімічної взаємодії, швидкість процесу визначається кінетикою цієї стадії. Якщо ж швидкості перенесення реагентів і хімічної реакції приблизно однакові, то розчинення проходить за змішаним (дифузійно-кінетичним) механізмом [52-55].

За допомогою теорії конвективної дифузії можна з'ясувати основні закономірності проходження гетерогенних хімічних процесів [56]. Згідно з цією теорією в тонкому шарі рідини біля поверхні твердого тіла концентрація активних компонентів травника різко відрізняється від концентрації всередині розчину. Тому умови їх перенесення в об'ємі розчину відрізняються від умов перенесення у тонкому приповерхневому шарі, який називають граничним дифузійним шаром. Він визначається товщиною граничного гідродинамічного шару Прандтля [56]:

$$I_{\text{диф}} = DC_0 \sqrt{V_0} / (D/\nu)^{1/3} 5,2 \sqrt{\nu \cdot x} \quad (1.4)$$

де D – коефіцієнт дифузії речовини; V_0 – швидкість перенесення рідини; x – координата на поверхні твердого тіла; ν – кінематична в'язкість розчину. Товщина граничного дифузійного шару становить 10 % від товщини гідродинамічного шару. Тому і швидкість руху рідини на межі поділу фаз теж становить 10 % від швидкості течії рідини. Отже, навіть при малих швидкостях перемішування рідини, на певній відстані від поверхні твердого тіла, перенесення речовини, що рухається рідиною, переважає молекулярну дифузію. Молекулярна дифузія в рідинах відбувається настільки повільно, що для захоплення речовини достатньо й найповільніших течій [55].

Автори [57] доводять, що обробка напівпровідників у розчинах з дифузійним механізмом призводить до згладжування поверхні. Якщо ж на ній існує ямка глибиною h , то швидкість розчинення можна записати як:

$$V_2 = D \cdot \Delta C / \delta; \quad V_1 = D \cdot \Delta C / \delta + h \quad (1.5)$$

де ΔC – різниця концентрації активного компонента травника в об'ємі та біля поверхні кристалів, V_1 та V_2 – швидкості розчинення ямки та гладкої ділянки, δ – товщина граничного дифузійного шару, D – коефіцієнт дифузії активного компонента травника. Для отримання пластин з гладкою, дзеркальною поверхнею швидкість розчинення повинна лімітуватися стадією дифузії продуктів реакції [4, 55].

Якщо швидкість процесу розчинення визначається міжфазним перетворенням і не залежить від швидкості перемішування розчину, то гідродинамічні умови не мають суттєвого впливу на експеримент. При цьому швидкість такого процесу можна визначити за формулою:

$$V = C_E \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1.6)$$

де C_E – передекспоненційний множник – частота зіткнень частинок, E_a – уявна енергія активації хімічної реакції, R – універсальна газова стала, T – температура.

Якщо ж процес відбувається за дифузійним чи змішаним механізмом, то гідродинамічні умови перемішування рідини мають визначальну роль. Тому недотримання цих вимог або застосування довільних умов перемішування (мішалкою, вібрацією) може призвести до великої похибки експерименту, невідтворюваності результатів та до ускладнення виділення лімітуючих стадій.

Знаючи величину енергії активації, можна встановити механізм процесу хімічного розчинення [55, 58]: для процесів, лімітованих стадією дифузії, значення E_a не перевищує 30 кДж/моль, тоді як для обмежених кінетичним механізмом вона може бути значно вищою 40 кДж/моль. Виявлено, що існує залежність величини енергії активації від концентрації: чим нижча гранична розчинність продуктів реакції, тим вище значення E_a .

1.2.4. Вплив гідродинамічних умов на параметри хімічного травлення напівпровідникових матеріалів

Переміщення речовини в потоці рідини, яка рухається, обумовлено двома механізмами: молекулярною дифузією, яка виникає при неоднаковій концентрації речовин, та конвективною дифузією, що обумовлена захопленням частинок розчиненої речовини потоком рідини, що рухається.

Аналіз рівнянь конвективної дифузії для дифузійного потоку при ламінарному і турбулентному обтіканні тіл показав, що зазвичай реакційна поверхня неоднаково доступна в дифузійному відношенні [56], тобто залежить від швидкості руху рідини. Якщо реакційною поверхнею служить нерухома гладка пластинка, яку обтікає ламінарний потік рідини, то поблизу її поверхні існує розподіл концентрації і швидкості руху рідини. Тому для досліджень краще використовувати метод диску, що обертається, завдяки якому дифузійний потік і розподіл концентрації частинок у розчині – сталі та однакові біля всіх точках поверхні твердого тіла [55].

Конвективна дифузія протікає в напрямку паралельному поверхні пластин (при ламінарному обтіканні), а молекулярна – перпендикулярному. Саме тому розподіл концентрації активних компонентів травника в граничному дифузійному шарі – нелінійний, а для визначення граничної густини дифузійного потоку (I) до поверхні диска, що обертається, можна скористатись формулою [59]:

$$I = 0,062 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \cdot C_0 \quad (1.7)$$

де D – коефіцієнт дифузії активного компонента, а C_0 – його концентрація, ν – кінематична в'язкість розчину, ω – частота обертання диску. З рівняння видно, що величина дифузійного потоку до поверхні диска, що обертається, залежить від частоти його обертання $I \sim \omega^{1/2}$. Лише коли кристал розчиняється завдяки даному методу, товщина гідродинамічного шару залежить від відстані до осі обертання і реакційна поверхня диску, що обертається, рівнодоступна в дифузійному відношенні.

Внаслідок перемішування травильних розчинів відбувається перенесення речовин у розчині, яке сприяє встановленню термодинамічної рівноваги в системі, стабілізації процесу травлення та впливає на якість полірованої поверхні. Потік рідини при перемішуванні може бути ламінарним або турбулентним. Якщо потік ламінарний – лінії руху рідини співпадають з вектором швидкості, потік є пошаровим і стаціонарним, а число Рейнольдса (Re) < 1500. Його можна обрахувати за формулою [55]:

$$Re = d \cdot v \cdot \rho / \mu \quad (1.8)$$

де d – розмір твердого тіла, v – швидкість полірування, ρ – густина розчину, μ – його динамічна в'язкість. При великих числах Рейнольдса потік рідини стає різко нестационарним, хаотичним і реалізується в певному напрямку лише в середньому.

В процесі хімічного полірування поверхні напівпровідників необхідно: зберігати плоскопаралельність сторін пластин, яка задана їм при попередній механічній обробці, повністю видалити порушений поверхневий шар і згладити його мікронерівності до певного рівня в залежності від призначення пластин. Найбільш ефективно це відбувається при ламінарному потоці травника, який забезпечує концентраційний градієнт у дифузійному граничному шарі. Важливою умовою хімічного полірування за дифузійним механізмом є пропорційність середньої висоти нерівностей поверхні (H) (рис 1.2) і товщини граничного дифузійного шару речовини (δ), який лімітує процес розчинення напівпровідника. Якщо величина нерівностей перевищує товщину шару δ , то після полірування поверхня в макромасштабі виглядає хвилястою. Крім того, ламінарне обтікання поверхні з великою шорсткосткістю ($H > \delta$) супроводжується перетворенням на турбулентне, і це ще більше сприяє виникненню хвилеподібного рельєфу пластин [60-64].

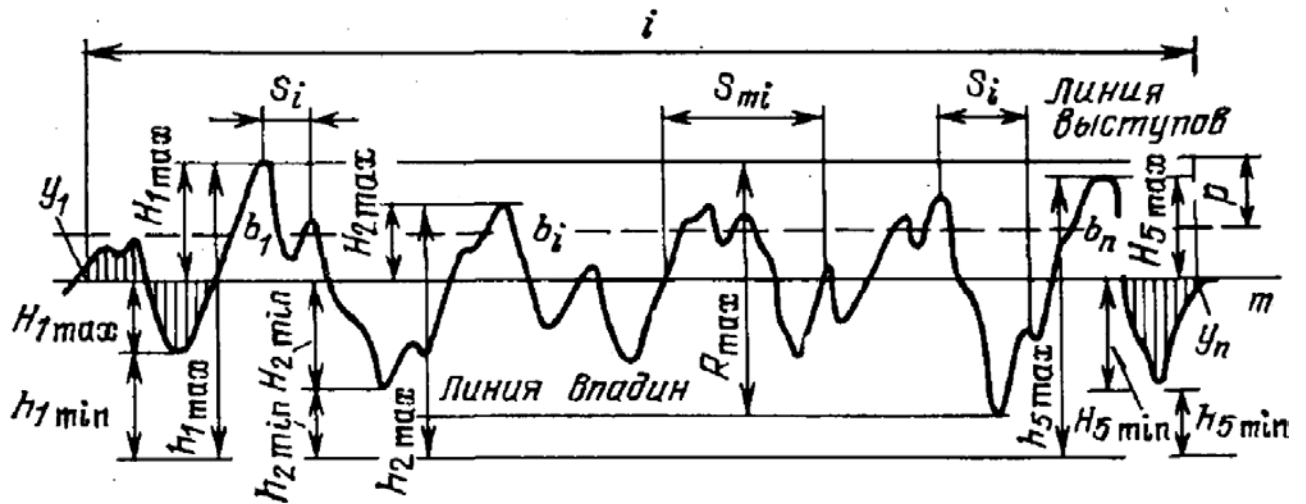


Рис. 1.2. До визначення поняття шорсткості поверхні [55].

При турбулентному обтіканні полірованої поверхні потоком травника перенесення речовин характеризується турбулентним коефіцієнтом дифузії. Він забезпечує сталість концентрації розчину навіть на дуже малих відстанях від поверхні пластин, і тому відмінності в швидкості підведення травника до виступів і впадин практично не існує. Товщина дифузійного шару хаотично змінюється, і всі ділянки поверхні, розчиняються майже з однаковою швидкістю. І хоча за абсолютним значенням середня висота нерівностей зменшується, відносно згладжування невелике. Хоча у мікромасштабі поверхня й виглядає гладкою та дзеркальною, проте в макромасштабі вона хвиляста і містить макронерівності типу “лимонної шкірки” [55].

Збереження геометричних параметрів поверхні напівпровідникових кристалів, що задаються їй попередньою механічною обробкою, після хімічного полірування можливе тільки при реалізації гідродинамічних умов ламінарного потоку травильного розчину за методом диску, що обертається.

1.3. Проблеми хімічної обробки поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$

1.3.1. Механічне та хіміко-механічне полірування кристалів

Різка напівпровідникових кристалів, внаслідок механічної дії, значно порушує поверхню і надає їй певного ступеня шорсткості. Наступне механічне полірування, в результаті зняття нерівностей, призводить до отримання гладкої поверхні, яка після подібного роду обробки, вже не носить монокристалічного характеру. В результаті такого полірування на поверхні виникає шар з квазіаморфною структурою (рис. 1.3). Нижче цього шару розташовується непорушена область. Наявність навіть мінімального структурно порушеного шару після механічної та хіміко-механічної обробки обумовлена тим, що центри деформацій, утворені після різки та шліфування абразивними порошками, можуть розвиватися і генеруватись на значну глибину [65]. Присутність механічних пошкоджень і напруг сприяє підвищенню густини дислокацій, дефектів упаковки, утворенню рекомбінаційних центрів.

При видаленні порушеного шару за методикою ХМП описаною в роботі [55] вдається суттєво зменшити ймовірність утворення перерахованих вище дефектів. Крім того, для зменшення їх кількості і виключення впливу на наступні операції обробки, доцільно після різки піддавати пластини двосторонньому хіміко-динамічному поліруванню. Автори [55] рекомендують таку технологічну схему: спочатку проводити травлення на невелику глибину із $V_{хдп} = 1-3$ мкм/хв, потім розчиняти весь порушений шар, що лишився, зі швидкістю 10-20 мкм/хв, поступово її збільшувати та

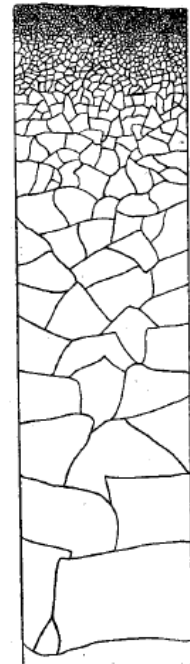


Рис. 1.3. Схема структури порушеного шару після механічної обробки [47].

змінювати співвідношення компонентів травника. Видалення порушеного шару з обох сторін пластини таким двостадійним хімічним поліруванням усуває основне джерело структурних дефектів. Що ж до проведення після різки травлення зі швидкістю 1-3 мкм/хв, тобто в умовах слабого тепло- та газовиділення, то воно також перешкоджає розвитку дефектів і релаксації як при травленні, так і на наступних етапах механічної обробки [55].

Критерієм полірування або ефективності згладжування нерівностей поверхні напівпровідників є співвідношення між товщиною граничного дифузійного шару δ та середньою висотою нерівностей реагуючої поверхні: $\delta \approx H$ [64]. Отже, це означає, що не після кожної попередньої механічної обробки можна виконувати ХДП пластин, а лише після такої, яка забезпечує відповідність висоти нерівностей H товщині шару δ . Оскільки, зазвичай, товщина дифузійного шару не перевищує 10^{-3} - 10^{-4} см, то відповідно й для ХДП потрібно використовувати поліровані поверхні з такою ж шорсткістю. Цій умові відповідає поверхня пластин після тонкої та прецизійної попередньої обробки, якою є, наприклад, полірування алмазними пастами АСМ-1 або ХМП повільними травниками [65].

Після видалення всіх або ж більшості порушень на поверхні кристалів залишаються нерівності, які необхідно згладити до певного допустимого розміру. При цьому швидкість реакції наближається до стаціонарної, тобто процес видалення атомів кристалічної решітки напівпровідника упорядковується. Механізм згладжування нерівностей пов'язаний з тим, що розчинення виступів відбувається з більшою швидкістю, ніж впадин. При цьому зі зменшенням за висотою виступів глибина ямок (впадин) теж зменшується, хоча і повільніше. Отже, таким чином відбувається загальне зменшення товщини матеріалу та вирівнювання його мікропрофілю (рис.1.4). Експериментально встановлено, процес згладжування поверхні повністю закінчується і структура кристалу стає монокристалічною, якщо видалити шар напівпровідника товщиною, яка в 2-3 рази перевищує товщину порушеного шару [60-64].

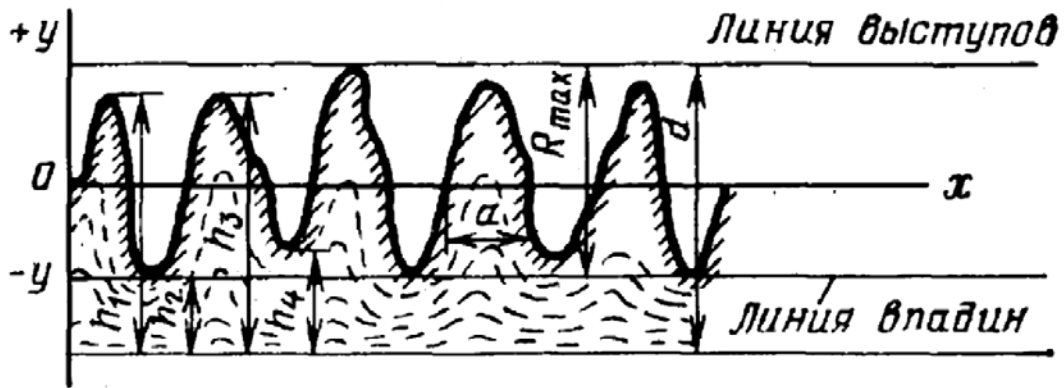


Рис. 1.4. Схема згладжування нерівностей поверхні напівпровідникових пластин при хіміко-динамічному поліруванні [55]:

h_1, h_3 – висота виступів; h_2, h_4 – глибина впадин; a – основа виступу; d – товщина шару напівпровідника, який необхідно видалити, щоб виступи і впадини (нерівності поверхні) стали мінімальними.

Виявлено [55], що з глибиною пов'язана і швидкість полірування. Автори доводять, що ХДП напівпровідникових матеріалів небажано проводити зі швидкістю понад 15 мкм/хв, адже при великій швидкості розчинення відбувається значне виділення теплоти, що призводить до підвищення температури процесу, локального розігріву зразка і неконтрольованого прискорення реакції, тобто, порушується стаціонарний режим травлення. При високих швидкостях ХДП часто виділяється велика кількість газоподібних продуктів реакції, які викликають підвищену турбулентність потоку рідини в гідродинамічному і граничному дифузійному шарах, що негативно позначається на згладжуванні рельєфу. Використання розчинів з невисокою швидкістю травлення (менше 1 мкм/хв) затягує процес згладжування нерівностей (відбувається уповільнення дифузійних процесів), збільшує час знаходження пластин в рідкому агресивному середовищі, зменшує продуктивність та ефективність обробки. Оптимальні швидкості ХДП напівпровідників – 2-15 мкм/хв. При цьому варто пам'ятати, що необхідна швидкість полірування визначається й вихідним станом попередньо обробленої поверхні. Для грубо оброблених поверхонь ($R_z = 2-5$ мкм) доцільно застосовувати склади травників із більшою швидкістю ХДП; а для підкладок з

більш тонкої обробкою ($R_z = 0,1-0,2$ мкм) краще використовувати розчини з меншою швидкістю полірування.

Розчинення поверхні напівпровідників можна розглядати також і з точки зору теорії “зародок – ямка травлення” або з кінетичної теорії травлення (без врахування фізико-хімічних реакцій, які протікають на границі “напівпровідник – травильний розчин») [46-47, 65-66]. Так, якщо помістити кристал у травник, то на щільноупакованій поверхні утворюється ямка травлення. Процес розчинення твердих тіл представляють як послідовне переміщення їх сходинок розчинення по горизонталі (тангенціальна складова) зі швидкістю V_τ та по вертикалі (нормальна складова) зі швидкістю V_p . Крім того, виділяють ще й швидкість зародження центрів розчинення на вільній від дислокацій поверхні V_n та швидкість їх зародження на лінії дислокації V_D . В залежності від співвідношення цих швидкостей буде відбуватися або полірування поверхні, або вибіркоче травлення, або ж травлення з поліруванням.

Розчин буде полірувальним, якщо по всій поверхні кристалу відбувається рівномірне утворення центрів розчинення. Виявлено, що при цьому швидкість розчинення поверхні у всіх напрямках однакова і процес розчинення лімітується стадією дифузії реагентів, що призводить до згладжування нерівностей кристалів. У процесі полірування утворюється певний сталий рельєф поверхні, і наступне її розчинення супроводжується лише зняттям елементарних шарів та не призводить до його зміни.

Умови, що визначають характер процесу розчинення мікрорельєфу поверхні кристалів можуть бути сформульовані наступними нерівностями [47, 65]:

1) Полірування (згладжування) поверхні без травлення:

$$V_\tau \neq 0, \quad V_n \neq 0, \quad V_p \neq 0, \quad V_p > V_n, \quad H < \delta$$

При цьому припускають, що у зв'язку з неперервним утворенням нових сходинок розчинення таке полірування не може призвести до формування

абсолютно гладкої поверхні. Її залишкова шорсткість визначається співвідношенням: V_τ / V_n , а також $0,01 \cdot \delta < H$.

2) Травлення поверхні без згладжування нерівностей (за заданим рельєфом):

$$V_\tau \neq 0, \quad V_n \neq 0, \quad V_p = 0, \quad H > \delta$$

3) Травлення з одночасним поліруванням (згладжуванням) нерівностей:

$$V_\tau \neq 0, \quad V_n \neq 0, \quad V_p \neq 0, \quad V_p < V_n, \quad H \approx \delta$$

Для практичного застосування з метою хімічного полірування необхідно вибирати травники, які відповідають 1-й (дифузійний механізм розчинення) або 3-й умовам (змішаний механізм розчинення). Розчини, що відповідають 2-й умові непридатні для ХДП напівпровідникових матеріалів [65].

1.3.2. Хімічне травлення поверхні напівпровідникових матеріалів

Хімічне травлення напівпровідників – одна з найпоширеніших операцій хімічної обробки підкладок у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Воно має ряд переваг у порівнянні з іншими методами обробки і підготовки поверхні підкладок. Це відносна простота та доступність реалізації процесу хімічного травлення, який не вимагає спеціального, складного і дорогого обладнання. Крім того, процес проводиться швидко та має достатню надійність отриманих результатів. Все це робить його універсальним для обробки різноманітних напівпровідникових матеріалів [55].

1.3.2.1. Основи формування травильних композицій

На стабільність та відтворюваність процесу ХДП поверхні пластин з необхідним мікрорельєфом впливають такі технологічні чинники як: тривалість полірування, температура розчину, використовуваний пристрій для ХДП, гідродинамічні умови, відношення площі кристалу до об'єму травника, промивка, сушка та збереження. Важливою умовою отримання високоякісних, структурно досконалих поверхонь напівпровідникових підкладок є правильний вибір травильних композицій як для проміжних етапів хімічної обробки

поверхні, так і для фінішного ХДП. Можна сформулювати дві головні вимоги до складу травників та техніки хімічного полірування поверхні напівпровідникових пластин [55]:

1. До складу травильного розчину обов'язково повинно входити такі компоненти кожен з яких має відповідну роль:

– окисник (HNO_3 , H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, галогени), необхідний для розриву ковалентних зв'язків напівпровідникового матеріалу;

– середовище (водні розчини кислот, лугів), що легко розчиняє продукти реакції;

– розчинник (розчини органічних кислот та модифікатори в'язкості), необхідний для утворення добре розчинних продуктів реакції.

Важливо підібрати таке співвідношення між компонентами травника, яке б забезпечувало стаціонарне розчинення у дифузійному або змішаному режимі з досягненням полірованої поверхні високого класу чистоти ($R_z \leq 0,05$ мкм)

2. Техніка ХДП повинна забезпечувати лише пошарове та плоскопаралельне видалення поверхневих шарів, не погіршувати геометричних параметрів пластин, що можливо при використанні для ХДП методики диску, що обертається. Для розробки оптимальних гідродинамічних умов хімічного полірування напівпровідникових підкладок у розроблених розчинах найкращим є складання матриці планування експерименту з використанням методів математичного моделювання.

Для приготування травників необхідно поступово та послідовно додавати невеликими порціями компоненти з більшою густиною до розчинів з меншою густиною, швидко перемішуючи їх при цьому, та не допускати надмірного росту температури. Як правило, травильні розчини готують безпосередньо перед початком хімічного полірування і використовують після витримки протягом певного часу для дегазації розчину. Це необхідно для того, щоб уникнути утворення на полірованій поверхні різних дефектів (ямок, виступів).

Температура травника при хімічному поліруванні повинна бути постійною. Найкраще проводити травлення за кімнатної температури з

точністю ± 3 К, оскільки швидкість розчинення при цьому найчастіше лімітується дифузійними стадіями. Варто зауважити, що під час полірування вона може зростати за рахунок теплоти, яка виділяється внаслідок гетерогенної хімічної взаємодії. Саме тому потрібно контролювати температуру розчину і за необхідності забезпечувати тепловідведення та підтримку ізотермічних умов.

Практично встановлено, що для уникнення впливу накопичених у розчині продуктів реакції та для підтримання ізотермічних умов і створення необхідних гідродинамічних умов для ламінарного руху потоку травника необхідно, щоб на 1 см^2 поверхні припадало не менше $10\text{-}15 \text{ см}^3$ розчину, а діаметр реакційної посудини був більший за діаметр пластини хоча б у 2-3 рази [55].

Завершальний етап хімічної обробки – відмивання підкладок у деіонізованій воді, стабілізація стану поверхні (обробка розчинами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, лугів, органічних розчинників тощо), та висушування в потоці чистого і сухого повітря.

1.3.3 Особливості взаємодії напівпровідників типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ з травильними композиціями на основі сполук шестивалентного хрому

Травильні розчини, які містять дихромат-іони та неорганічну кислоту часто використовують для хімічного травлення і формування полірованої поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Причому, в залежності від складу, травники на основі сполук шестивалентного хрому у розчинах мінеральних кислот можуть виявляти полірувальний, селективний або неселективний характер травлення. Оскільки саме вказані матеріали є надзвичайно важливими елементами виробництва сучасних електронних пристроїв, головну увагу зосереджено на аналізі та узагальненні досліджень хімічної взаємодії хромвмісних травильних композицій з вищезгаданими напівпровідниками.

1.3.3.1 Травильні композиції на основі CrO_3

Суміш оксигенвмісних сполук хрому (VI) з хлоридною кислотою використовують у відомому травильному розчині “Honeyweel mixture”: $20\% \text{CrO}_3 + 20\% \text{HCl} + 60\% \text{H}_2\text{O}$, який автори [67] рекомендують для формування полірованої поверхні телуру та дослідження гальваноманітних властивостей (провідності, коефіцієнта Холла, рухливості та магнетоопору). Крім того, отримано патент на використання даного розчину як структурного травника для твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [68]. Автори [69] розробили спосіб полірування вказаних сполук на основі тієї ж суміші [67] з додаванням ацетатної кислоти, а в [70] у цьому травнику замінили HCl на HF .

Для полірування сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ розроблено [71] водний розчин, що містить хлоридну кислоту і фторид-іони (мас. %) ($20\text{-}50 \text{CrO}_3 + 32\text{-}37 \text{HCl} + 0,08\text{-}0,15 \text{NH}_4\text{F}$), який використовували для розчинення продуктів взаємодії травника з поверхнею напівпровідників. Виявлено, що характер полірування залежить від концентрації окисника у травильній композиції $\text{CrO}_3 - \text{HCl}$ (HF). Так, авторами [71] встановлено, що розчини, в склад яких входить CrO_3 із концентрацією меншою 1 моль/л, виявляють полірувальний ефект щодо поверхні CdTe та CdSe , але при концентрації 3 моль/л такі травники можуть володіти селективними або неполірувальними властивостями.

Структуру нелегованих і легованих хлором кристалів CdTe [72], вміст та природу дефектів на поверхнях (111) і (110) високорезистивних монокристалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($0 < x < 0,13$) автори [73] досліджували за допомогою хімічного травлення, електронної дифракції та рентгенівської дифрактометрії. Як селективний травник використовували розчин складу: $\text{HF} + 50\%$ водний розчин CrO_3 у співвідношенні 2:3.

Для виявлення дефектної структури на поверхні (111) $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ також можна використовувати розчини, що містять: 1 ($1\text{HF} + 50\%$ розчин $\text{CrO}_3 + 1\text{HNO}_3$) : 20 H_2O [74]. Нерозведений водою травник має полірувальні властивості, тоді як розведені навіть невеликою кількістю H_2O розчини стають

селективними (виявляють дислокації до 10^7 - 10^8 см⁻², субграниці, двійники, включення іншої фази). Після полірування зазначеними розчинами на поверхні кристалів утворюються асиметричні пірамідальні ямки травлення. Це може бути пов'язано з тим, що дислокації знаходяться під кутом до поверхні, а ямки розміром понад 15 мкм відповідають включенням іншої фази.

Для виявлення дефектів на поверхні гетероструктур $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Si}$ авторами [75-80] запропоновано використовувати розчини складу: 300 мл H_2O + 10 мл HNO_3 + 10 мл HF + 10 мл HCl + 8 г CrO_3 (травник Бенсона) та 5 г CrO_3 + 3 мл HCl + 15 мл H_2O (травник Schaake). В [75, 77] розчин Бенсона застосовували як структурний травник для дослідження характеру дислокацій епітаксійних шарів (112)В $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Si}$, а також встановлення кореляції між густиною ямок травлення на його поверхні та електричними властивостями фотодіодів. Розроблені розчини рекомендують використовувати для пошуку закономірностей, які можуть зумовлювати погану електричну провідність окремих діодних пікселів. Автори [75] виявили, що новий травник дуже чутливий до змін концентрації Cd і легуючих домішок в плівках $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, а зміна поверхневого потенціалу, що спостерігається навколо деяких ямок травлення, може бути пов'язана з електричними властивостями дислокацій.

При порівнянні морфології поверхні, отриманої після полірування травниками Бенсона та Schaake, виявлено [78], що обидва розчини формують майже однакову кількість ямок травлення розміром від 0,5 до 2 мкм. Основною причиною великого розмаїття форм утворених ямок на поверхні (211) HgCdTe є орієнтація кристала. Ямки, що утворюються після травлення у розчині Schaake, мають трохи більш чіткі лінії та ребра, ніж у суміші Бенсона. Єдиною особливістю, яка вивляється при використанні травника Schaake, але не характерна розчинам Бенсона, є формування великої кількості маленьких ямок, які випадково розташовані на поверхні. Вони виявляються за допомогою оптичної мікроскопії у вигляді маленьких точок характерної форми [79]. При вивченні стану поверхні за допомогою скануючої електронної мікроскопії встановлено, що їх діаметр становить приблизно 250 нм [78]. Автори [80]

виявили, що форма ямок травлення після обробки напівпровідників розчинами Schaake є характерною для різних типів дефектів. Встановлено, що дислокації поверхні CdTe мають вигляд розширених трикутників, а поверхні $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ – точок на поверхні. Міжфазні межі проявляються як лінії довільної форми, а дефекти структури як прямі паралельні лінії.

1.3.3.2 Травники на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Амоній дихромат не такий розповсюджений окисник, як $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, проте під час аналізу літературних даних виявлено ряд робіт присвячених розробці повільних полірувальних травників ($V_{\text{пол}} < 10$ мкм/хв) для хімічного розчинення поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ та тонких плівок на їх основі.

Дослідження закономірностей хімічного розчинення нелегованого та легovanого CdTe у травильних композиціях на основі водного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ допомагають оцінити технологічні параметри хімічної обробки монокристалів та рекомендувати режими їх проведення. Ймовірно, що до такого сильного окисника, як амоній дихромат, для кращої розчинності продуктів реакції та формування високоякісної полірованої поверхні монокристалів необхідно додавати ефективні комплексоутворюючі агенти. Для цього найчастіше використовують галогенідні кислоти (HCl, HBr та HI).

У роботі [81] проведено ряд досліджень з хімічної обробки монокристалів CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr. Виявлено, що в інтервалі концентрацій 10-60 об. % $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ швидкість розчинення всіх матеріалів перебуває в межах 2-3,5 мкм/хв, а при збільшенні вмісту до 70 об.% – зростає приблизно в 2 рази. Визначено концентраційні межі полірувальних сумішей, які характеризуються невеликими (5-7 мкм/хв) швидкостями хімічного розчинення, і показано, що процес полірування лімітується дифузійними стадіями. Параметри шорсткості ($R_a = 1,7$ нм, $R_z = 4,0$ нм, $rms = 2,2$ нм) свідчать про високу якість полірованої поверхні.

При розробці повільних полірувальних травників для ХДП плівок нелегованого та легovanого CdTe до складу перерахованих травильних композицій вводили певну кількість органічного розчинника. Авторами [82] експериментально встановлено концентраційний інтервал полірувальних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ та виявлено, що швидкість ХДП досліджуваних монокристалів у таких сумішах становить 1-8 мкм/хв, а шорсткість полірованої поверхні перебуває в межах від 10 до 30 нм. Досліджено вплив легування CdTe елементами IV-А підгрупи на розміри полірувальних областей та показано, що вони зростають у ряду: **CdTe(Ge) < CdTe(Sn) < CdTe(Pb) < CdTe**. Варто зауважити, що розведення водних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ цитратною кислотою сприяє формуванню селективних травників ($\approx 5\%$ від площі дослідженого концентраційного трикутника *ABC*) [82].

Додавання тартратної кислоти до складу травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ призводить до підвищення в'язкості травників і сприяє зменшенню швидкості розчинення нелегованого та легovanого CdTe від 8 до 0,1 мкм/хв. Пошарове полірування поверхні напівпровідників ($V_{\text{пол}} = 3$ мкм/хв) такими розчинами призводить до формування мікрорельєфу, кращого за всіма основними параметрами майже у 2,5 рази (після першого ХДП $R_z = 20$ нм, а після другого – $R_z = 8$ нм).

Вагомий вплив на роботу технологічного устаткування для формування полірованих поверхонь підкладок приладів електронної техніки, а також на процеси нейтралізації та утилізації відпрацьованих травників має рН розчинів. Тому у роботі [83] досліджено залежність між станом полірованої поверхні та кислотністю травильних композицій. Виявлено, що при $3 > \text{pH} > 2$ поверхня монокристалів після ХДП – матова, при $4,5 > \text{pH} > 4$ – блискуча, а при $\text{pH} > 4,5$ – набуває дзеркального блиску. Отже, зменшення об'ємного вмісту HBr у складі травильного розчину сприяє зменшенню кислотності травника, і, як наслідок, покращенню якості полірованої поверхні.

Система розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ була розглянута як травильна композиція для обробки поверхні монокристалів CdTe , $\text{CdTe}(\text{Ge})$, $\text{CdTe}(\text{Sn})$, $\text{CdTe}(\text{Pb})$ в роботі [84]. Аналіз одержаних результатів показав, що процес розчинення лімітується дифузійними стадіями, а травники проявляють гарні полірувальні властивості. Дослідження проведено в концентраційному інтервалі 40-95 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HCl . Встановлено, що при розчиненні нелегованого та легованого елементами IV-A підгрупи CdTe швидкість полірування в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$, на відміну від розчинів з HBr , значно вища і становить 3,9-8,8 мкм/хв. Виявлено, що заміна бромідної кислоти на хлоридну у складі травників розширює область полірувальних розчинів для ХДП, проте втрачається вузький інтервал складів сумішей, які проявляють селективну дію [84].

В роботах [85-87] описано результати дослідження хімічної взаємодії нелегованого та легованого CdTe з розчинами системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} -$ органічна (цитратна, оксалатна, ацетатна) кислота. Розчинення напівпровідників у полірувальних розчинах досліджуваних систем лімітується переважно дифузійними стадіями. Варто відзначити, що на побудованих діаграмах “*склад розчину – швидкість розчинення*” відсутні неполірувальні та селективні області, а швидкості полірування монокристалів співмірні в усіх травниках і становлять $V_{\text{пол}} = 1-9$ мкм/хв. Виявлено вплив вмісту та природи органічної кислоти на процес хімічного розчинення. Так, при збільшенні її концентрації у складі травильних композицій швидкості розчинення зменшуються. Простежується залежність між значенням швидкості ХДП (зокрема, біля кута **В**) та основністю органічної кислоти: чим більша основність, тим повільніше спадає швидкість травлення в ряду: **цитратна > оксалатна > ацетатна кислота**. Автори [86] досліджували якісний та кількісний склад поверхні монокристалів після ХДП оптимізованими полірувальними травниками із застосуванням сучасних методів аналізу (СЕМ, ЕДРС). Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено присутність тонкої прозорої плівки на полірованій та промитій поверхні монокристалів

CdTe(Sn). Методом ЕДРС аналізу показано, що при обробці цих монокристалів оптимізованими травильними композиціями досягнуто майже стехіометричне співвідношення $[Cd]/[Te] = 1.099$ на поверхні, що свідчить про рівномірне їх розчинення у розробленому травнику. Ще однією перевагою цих розчинів і підтвердженням якості промивки зразків є відсутність сигналів хрому та хлору на полірованій поверхні [86].

1.3.3.3 Травильні розчини на основі $K_2Cr_2O_7$

У травильних композиціях калій дихромат є досить сильним окисником. На сьогодні дослідниками розроблено ряд розчинів $K_2Cr_2O_7$ –мінеральна кислота з додаванням різноманітних органічних розчинників. Такі суміші характеризуються невисокими швидкостями хімічного розчинення і використовуються для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів.

Для виявлення структурних дефектів монокристалів типу $A^{IV}B^{VI}$ (дислокації, дефекти упаковки, точкові дефекти, включення інших фаз) проводять селективне травлення розчинами, до складу яких входять $K_2Cr_2O_7$ та нітратна кислота [88-89].

На початку 60-х років ХХ століття для виявлення тонкої структури кристалів (границі двійників і зерен, місця виходу дислокацій) почали використовувати травники EAg-1 та EAg-2 [90], до складу яких як інгібітор додатково вводили іони Ag^+ . Основою таких травильних композицій є полірувальний розчин Inoue або травник *E*, який готується з 4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O . Дослідники [91, 92] пояснюють механізм розчинення CdTe в травнику *E* так: нітрат-іони взаємодіють в основному з атомами кадмію, а дихромат-іони окиснюють телур, що залишився, до малорозчинного TeO_2 , продуктами взаємодії якого з нітратною кислотою є добре розчинні у воді сполуки Te^{+6} . Селективні травники EAg-1 та EAg-2 містять відповідно: (10 мл травника *E* + 0,5 мг $AgNO_3$) та (10 мл травника *E* + 10 мг $AgNO_3$) [90]. Ямки травлення на поверхні CdTe утворюються при дії вказаних розчинів через те, що при додаванні $AgNO_3$ до розчину Inoue він набуває властивостей

анізотропного травника [93]. У травнику EAg-1 найповільніше розчиняється площина (111), а в EAg-2 – площина ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Процес розчинення в таких сумішах лімітується дифузійним механізмом [94], причому вплив дифузійних стадій автори [95] вважають настільки значним, що навіть збільшення інтенсивності перемішування розчинів може призводити до ефектів, що рівноцінні за силою до збільшення концентрації іонів Ag^+ .

Травники типу EAg знайшли широке застосування для виявлення дефектів структури монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Як описано у [96], навіть при невеликому вмісті Ag^+ є можливість встановити включення телуру в кристалі $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$. Визначено, що густина дислокацій на стороні (111)А складає $5,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, а на стороні (111)В – $1,1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Густину дислокацій $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ можна виявити травильними композиціями складу: 10 мл 87 % HNO_3 + 4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 25 мл H_2O (розчин А) та 10 мл розчину А + 2 мл 87 % HNO_3 + 15 мг AgNO_3 (розчин Б) [22]. Процес розчинення виконують у два етапи: спочатку проводять травлення у розчині А (при $\tau = 30\text{--}45 \text{ с}$, $T = 308 \text{ К}$), а потім – у розчині Б ($\tau = 60\text{--}120 \text{ с}$, $T = 333 \text{ К}$). Суміші з таким самим складом використовували і для визначення густини дислокацій вирощених методом Бріджмена під високим тиском твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) [97]. Авторами встановлено, що з підвищенням вмісту Zn у твердому розчині густина ямок травлення збільшується.

Для ідентифікації кристалографічної орієнтації (111)В монокристалів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ досліджували [98] утворені дислокаційні структури на поверхні пластин після ХМП травником Е. Напівпровідники попередньо обробляли механічним поліруванням та травленням у 2 об.% розчині $\text{Br}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$. Кінцевим етапом обробки було ХМП розчином Inoue , що проводилось для видалення з поверхні шару Te, утвореного на ній після розчинення у травнику $\text{Br}_2 - \text{метанол}$.

Дослідники [99] порівнюють дію травників типу EAg з іншим не менш відомим селективним травником Накагави ($3\text{HF} : 2\text{H}_2\text{O}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$) [100], який використовується для визначення густини дислокацій в CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$.

Однак він має суттєве обмеження у застосуванні, адже виявляє дислокації лише на поверхні (111)Cd. З метою кращого контролю над процесом утворення ямок на поверхні CdTe та для вирішення проблеми великих надлишкових концентрацій Cd або Te на полірованій поверхні автори [99, 101] вивчали особливості процесу розчинення монокристалів кадмій телуриду в E-розчині (використовується для активації поверхні) та селективних травниках EAg-1, EAg-2 і в суміші Накагави.

Для виявлення густини дислокацій $Zn_xCd_{1-x}Te$ на телурових поверхнях (111)Te і (211)Te розроблено травильний розчин, що складається з 1 мл HF + 4 мл HCl + 20 мл лактатної кислоти (травник Еверсона) [102]. Зразки спочатку хімічно полірують E-розчином протягом 1,5 хв, а потім розчиняють у травнику Еверсона протягом 2-2,5 хв при $T=293-298$ К. Виявлено [103], що після обробки на поверхні (211)Te утворюються пірамідальні та стержнеподібні ямки, а на (111)Te формуються ямки пірамідальної форми з гострими вершинами та пірамідальні з плоскою основою. З'ясовано, що густина пірамідальних ямок із плоскою основою на поверхні (111)Te майже дорівнює густині стержнеподібних ямок на поверхні (211)Te.

В роботі [104] авторами описано процес розчинення CdTe в нітратнокислих розчинах калій дихромату. Виявлено, що в досліджуваних сумішах ХДП лімітується розчиненням плівки утворених продуктів окислення. У концентраційному трикутнику $K_2Cr_2O_7 - HNO_3 - H_2O$ виділено дві області, що відрізняються за станом полірованої поверхні кристалів та кінетичними закономірностями процесу розчинення. Максимальні швидкості травлення ($V_{пол}=17,5$ мкм/хв) у розчинах збагачених на HNO_3 , а додавання $K_2Cr_2O_7$ зменшує швидкість ХДП до 3 мкм/хв. Встановлено [104], що зі зменшенням кількості $K_2Cr_2O_7$ знижується ступінь збіднення поверхні Cd та товщина поверхневої плівки, на якій адсорбується Cr. При хіміко-механічному поліруванні CdTe водним розчином $K_2Cr_2O_7$ (2-6 ч) + HNO_3 (8-15 ч) + H_2O (90-80 ч) було отримано високоякісну поліровану поверхню із шорсткістю $R_z \leq 0,07$ мкм та без завалювання по краях пластин [105, 106]. Процес ХМП проводили при $p = 100-$

140 Па і відносній швидкості переміщення пластини по полірувальнику 4-20 м/хв.

У роботах [107, 108] за допомогою дифракції повільних електронів та оже-електронної спектроскопії охарактеризовано стан полірованої поверхні CdTe (111) у травнику, що містить 10 мл HNO_3 + 4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 20 мл H_2O . Виявлено, що після розчинення, поверхня монокристалів виснажена кадмієм щонайменше на кілька десятків Å, крім того, на ній утворюється товстий шар TeO_2 . Тому, очевидно, слід уникати використання таких травників як полірувальних при виготовленні електронних пристроїв на основі CdTe (111).

Дослідження впливу різних хімічних обробок на якість полірованої поверхні кристалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ проведено у [109]. Авторами підготовлено декілька кристалів кожного типу для хімічного полірування 2 % та 5% розчинами $\text{Br}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ (**Б-М**), **Е**-розчином ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) та **Р**-розчином ($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$). Виявлено, що **Р**-розчин енергійно реагував з поверхнею $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, залишаючи дуже нерівномірну поверхню, тому дослідження з ним не продовжувалися. Встановлено, що швидкості видалення матеріалу в 2% **Б-М** розчині, 5% **Б-М** розчині і **Е**-розчині складають приблизно 10, 30 та 15 мкм/хв відповідно. Швидкість розчинення кристалів у **Б-М** сповільнювалася з часом, але залишалася лінійною для **Е**-розчину. За допомогою АСМ визначено [109] шорсткість полірованої поверхні досліджуваних напівпровідників та виявлено, що найкраща за якістю поверхня була отримана після травлення 5% **Б-М** з наступним поліруванням у 2% розчині **Б-М** (R_a $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ = 0,92 нм, а $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ = 0,69 нм). Щодо **Е**-розчину, то він виявився не таким ефективним: для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ R_a = 4,93 нм, а для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – 4,76 нм.

Поверхневу стехіометрію полірованих монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ вивчали автори [110, 111]. Фінішне полірування напівпровідників у [111] проводили різними способами в різних травильних композиціях: хімічне травлення розчином $\text{Br}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ (травник **I**), хімічне і механічне полірування в розчині $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HNO}_3$ (травник **II**) та хіміко-механічне полірування в

лужному розчині колоїдного кремнезему (травник **III**). Для видалення порушеного шару проводили хімічне полірування розчинами **I** і **II**. Встановлено, що після нього можливе порушення площинності пластин, а також поява рельєфу поверхні. На поверхні CdTe, обробленій розчином **II**, спостерігаються оже-сигнали хрому, а товщина шару TeO₂ становить 19–39 нм. Збагачення приповерхневого шару бромом, хромом та киснем відбувається на глибині 13–15 нм. У всіх хімічно протравлених зразках можна спостерігати вуглецеві оже-піки. Вміст вуглецю на поверхні досить значний, а глибина його проникнення в об'єм монокристалів сягає 13 нм [111]. Підтверджено наявність на полірованих травником Inoue поверхнях CdTe і твердих розчинів на його основі оксидів Te і Cr та її забруднення нерозчинними сполуками вуглецю і в роботі [112].

Травильні композиції на основі K₂Cr₂O₇ та нітратної кислоти автори [113-118] успішно використовували для полірування твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Te. Так, для видалення шарів CdTe з поверхні Cd_xHg_{1-x}Te підходить травник, що містить 4 г K₂Cr₂O₇ + 10 мл HNO₃ + 20 мл H₂O [113]. Розчинення кристалів і епітаксійних плівок Cd_xHg_{1-x}Te у сумішах складу 80 мл H₂O + 10 мл HCl + 20 мл HNO₃ + 8 г K₂Cr₂O₇ проводили в [112-117] з метою визначення структури та густини ямок травлення. У [118] наведено результати досліджень з виявленням ліквіційних неоднорідностей на поверхні твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Te ($x = 0.210-0.223$). Встановлено, що при хімічному поліруванні травником складу 12 мл HF + 2 г K₂Cr₂O₇ + 15 мл HNO₃ протягом 40-60 с при T=333-338 К ділянки з різним вмістом кадмію забарвлюються по-різному. Вивчено склад та структуру кристалів методами ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, термічної десорбції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [118].

Процес селективного травлення CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te розчинами K₂Cr₂O₇ – HNO₃ є особливо важливим в експрес-контролі дефектів структури напівпровідників під час виробництва електронних приладів на їх основі [119-130]. Хімічне розчинення у полірувальному розчині 2 г K₂Cr₂O₇ +

5 мл HNO_3 + 10 мл H_2O є одним із етапів виготовлення омичних контактів до високоомних монокристалічних зразків p -CdTe [119-125], сонячних елементів на основі кадмій телуриду [126] а також для полірування поверхонь CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, що використовуються в детекторах X - і γ -випромінювання [117, 128]. Крім цього, такі суміші використовують для вивчення локальної дефектної структури кристалів CdTe легованих Ge [129], а також властивостей бар'єрних структур CdTe та $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, отриманих лазерною перекристалізацією поверхні [130].

У травильних композиціях для хімічного полірування поверхні напівпровідників типу $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ використовуються і водні розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з H_2SO_4 або HCl (HBr) [131, 132], які є досить сильними окисниками.

Для обробки поверхні CdTe відомо декілька складів хромвмісних травильних композицій, у яких як розчинник продуктів хімічної взаємодії використовується сульфатна кислота. Автори [133] виявили, що для поліпшення ефективності тонкоплівкових сонячних елементів необхідно проводити травлення поверхні CdTe перед осадженням Au водним розчином 7 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 3 г H_2SO_4 + 50 мл H_2O . Після відпалу контактів Au (при 200°C протягом 5 хв в атмосфері азоту) на протравленій поверхні монокристалів спостерігалось відносно велике зниження значення питомого опору контакту від $105 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до декількох $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$.

Для полірування пластин n -CdTe з питомим опором $1\text{-}10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ та вмістом легуючих домішок $\sim 10^{16}\text{-}10^{17} \text{ см}^{-3}$, вирізаних перпендикулярно площині сколу (110), автори [134] рекомендують використовувати травник, що містить 5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 10 мл H_2SO_4 + 20 мл H_2O . Промивку полірованих зразків проводили у гарячому розчині ($T=253\text{-}263 \text{ K}$) складу: ($0,5 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 2 M NaOH), а потім у метанолі. Після цього термічним напиленням були сформовані контакти Шотткі Sb – CdTe: розрахований з вольт-амперних характеристик коефіцієнт ідеальності становив $1,05\text{-}1,4$, а висота отриманого бар'єру була $0,94 \pm 0,02 \text{ eV}$ [134].

У [135] кадмій телурид розчиняли з $V_{пол}=2,3$ мкм/хв травником складу: 3 г (97 %-ної) H_2SO_4 + 7 г насиченого розчину $K_2Cr_2O_7$ при $T=300$ К. На полірованій поверхні виявлено незначну кількість телуру (50-100 Å), а співвідношення $[Cd]/[Te]=0,9$. На поверхні монокристалів CdTe, які було оброблено у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ з великим вмістом $K_2Cr_2O_7$, виявлено шар TeO_2 , тоді як при зростанні кислотності травника його присутності не спостерігалось [136]. Встановлено, що від вмісту $K_2Cr_2O_7$ та часу полірування залежить глибина збідненого кадмієм поверхневого шару, яка може сягати 800 нм.

Завершальним етапом обробки поверхні тонких електролітичних плівок ZnS, Cu_2ZnSnS_4 та CdTe [137,138], які використовують для виготовлення сонячних батарей, було полірування протягом 5 с у водному розчині 1,0 г $K_2Cr_2O_7$, підкисленого 10 мл розведеної H_2SO_4 в 10 мл H_2O . Спочатку поліровані зразки промивали дистильованою водою, а потім теплим розчином, що містив по 0,5 г NaOH та $Na_2S_2O_3$ в 50 мл H_2O , впродовж 2 хв.

Сонячні елементи на основі CdTe – одні з найперспективніших через високу ефективність перетворення енергії, низьку вартість та зручність виробництва [139]. Тому сьогодні особливо актуальними є дослідження структури кристалів, оптичних характеристик та вихідних параметрів тонкопліткових сонячних елементів на основі кадмій телуриду. Травники на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ володіють невеликими швидкостями розчинення і використовуються для: встановлення впливу умов підготовки на якість тонких плівок, структурних і оптичних характеристик шарів CdS/скло та CdTe/CdS/скло [140, 141]; покращення тунельної рекомбінації в полікристалічних сонячних елементах CdS/CdTe [142], видалення шару TeO_2 з поверхні кадмій телуриду [143, 144], дослідження густини дислокацій CdS [145], вивчення структурних, фотолюмінісцентних та електричних властивостей полікристалічних плівок CdTe, легованих $CdCl_2$ [146, 147].

Кінетичні закономірності та механізм процесу полірування CdTe розчинами $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4 - H_2O$ вивчали у роботі [148]. Автори вважають, що

під час розчинення монокристалів відбувається ряд таких послідовних стадій: “вимивання” кадмію з поверхні CdTe (сполуки Cd^{2+} краще розчинні в H_2SO_4 , тому в областях, збагачених кислотою, спостерігається більше збіднення кадмієм поверхневого шару) \rightarrow окислення Te до TeO_2 (на це вказує присутність його на поверхні) \rightarrow переведення оксиду телуру в розчинні сполуки. Виявлено, що лімітуючою стадією процесу є розчинення плівки телуру, яка утворюється на поверхні в результаті хімічної взаємодії CdTe з травником [148]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зростає і швидкість розчинення кадмій телуриду з 2 до 5 мкм/хв.

Автори [149] для дослідження поверхневих дефектів, вирощених методом Бріджмена під високим тиском кристалів CdS та CdSe, проводили таку послідовність технологічних операцій: спочатку зразки товщиною близько 1 мм шліфували абразивними порошками (діаметр 10 мкм), потім полірували алмазною пастою (розмір зерна – 1 мкм) і, нарешті, хімічно полірували розчином 96 %-ва $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Після цього зразки промивали дистильованою водою, а потім на декілька секунд опускали в киплячий NaOH. Потім кристали знову промивали в холодній воді, далі в гарячій дистильованій воді і наприкінці в етанолі.

У [150] методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії вивчено поверхню $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (100) з $x = 0,226$ після хімічного травлення з метою її пасивації хромом. Обробку поверхні кристалів здійснювали у декілька етапів. Спочатку її послідовно знежирювали в ультразвуковій ванні трихлоретаном, ацетоном та метанолом, а потім висушували теплим потоком азоту. Видалення порушеного шару здійснювали поліруванням 5% Br_2 в етанолі ($V_{\text{пол}} = 1$ мкм/хв) протягом 2 хв і промивали в ультразвуковій ванні метанолом ($\tau = 5$ хв). Для формування полірованої поверхні $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ проводили травлення розчином: 4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 10$ мл $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20$ мл H_2O протягом 10 с, далі видаляли утворений TeO_2 розчином ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}$) $\sim 1:1:1$ при 85°C протягом 10 с. Виявлено [150], що хром пасивує поліровану поверхню (110) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, запобігає втраті Hg, а глибина збідненого кадмієм шару сягає 21 Å.

Напівпровідникові кристали ZnSe є перспективними матеріалами для застосування в оптичних технологіях. Для хімічної обробки поверхні ZnSe застосовують хромвмісні травники, зокрема розчини $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Так, розчин, що містить 1 г $K_2Cr_2O_7 + 10$ мл $H_2SO_4 + 20$ мл H_2O , автори [151] використовували для виявлення дислокацій на поверхні ZnSe при підвищеній температурі та уточнення енергії дефектів упаковки, характерних для сполук типу $A^{II}B^{VI}$. Утворена після травлення у вказаному розчині довга вісь була паралельна напрямку (123) і бічним поверхням, паралельним площинам (111) і (541). Встановлена у [151] границя пружності ZnSe у діапазоні температур 150-300°C становить близько 7-13 МПа і є значно нижчою, ніж у Si, GaAs та інших сполук типу $A^{III}B^V$, що свідчить про механічну нестабільність цього матеріалу. Енергія дефекту упаковки оцінюється в 7-9 мДж/м².

Дослідженню умов очищення поверхні підкладок (100) ZnSe для гомоепітаксialного росту ZnSe присвячена робота [152]. Встановлено, що хімічне полірування розчином на основі $K_2Cr_2O_7$ (склад травника: 1Н $K_2Cr_2O_7$: H_2SO_4 : $H_2O = 2:2:1$) протягом 3 хв при кімнатній температурі призводить до формування полірованої і збагаченої селеном поверхні ZnSe, що зберігає свою початкову площинність.

У роботі [153] представлено результати порівняння морфології пористих структур, отриманих за допомогою електрохімічного травлення напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ (ZnSe, CdSe) та $A^{III}B^V$ (InP, GaAs, GaP). Анодне травлення ZnSe проводили в розчині ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$) при співвідношенні 5:100:10 за $t = 25^\circ C$. Показано, що в напівпровідниках типу $A^{III}B^V$ можуть утворюватись пори, які ростуть вздовж вибраних кристалографічних напрямків та пори, орієнтовані за струмом, тоді як у $A^{II}B^{VI}$ можуть формуватися тільки орієнтовані за струмом пори.

Вивченню процесів розчинення напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ в сумішах $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ (де NaI – Br, Cl) присвячена незначна кількість робіт [154-158].

Кінетичні закономірності розчинення кристалів типу $A^{II}B^{VI}$ досліджено для монокристалів CdS, ZnS, ZnTe та CdTe в розчині, що містить 1 ч. 2 н

$K_2Cr_2O_7 + 1$ ч. 11,3 н HCl [154]. Виявлено, що в інтервалі температур 298-328 К швидкість розчинення кристалів зростає в ряду: ZnS < CdS < ZnTe < CdTe. При цьому швидкість ХДП ZnS зі збільшенням швидкості перемішування розчину залишається сталою, а для CdS, ZnTe та CdTe зростає в 0,2-0,4 рази. Такі відмінності у характері процесу розчинення при переході від сульфідів до телуридів цинку і кадмію автори [154] пов'язують зі зменшенням енергії міжатомної взаємодії та зростанням “металізації” хімічного зв'язку. Встановлено, що розчинення CdTe відбувається при впливі конвекційно-дифузійних процесів у травнику.

Дослідженню кінетики та механізму процесу розчинення CdTe сумішами системи $K_2Cr_2O_7 - HCl - H_2O$ присвячена робота [155]. Встановлено, що швидкість травлення монокристалів кадмій телуриду у вказаних сумішах перебуває у межах 3-7 мкм/хв та лімітується швидкістю розчинення плівки телуру, що утворюється на полірованій поверхні пластин в результаті хімічної взаємодії CdTe з травником. Зі зменшенням вмісту $K_2Cr_2O_7$ у травильних композиціях знижується ступінь збіднення поверхні кадмієм, а також товщина поверхневої плівки. На поверхні протравлених зразків за допомогою радіоізотопного аналізу виявлено хром. Його концентрація становить 10^{14} - 10^{15} см⁻² незалежно від співвідношення $K_2Cr_2O_7 : HCl$ [155]. Це узгоджується з результатами дослідження процесу травлення кадмій телуриду в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HNO_3 - H_2O$ [104] та доводить присутність на поверхні монокристалів малорозчинних хромвмісних сполук (ймовірно, $CdCr_2O_4$).

Останнім часом велика кількість теоретичних і експериментальних робіт присвячена дослідженню різних напівпровідникових гетеросистем, які широко застосовуються у наноелектроніці та лазерній техніці [156-158]. У [156] описано технологію виготовлення квантових точок та квантових дротів $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ методом електронно-променевої літографії та хімічного полірування розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2O$. Такі структури формуються на межі поділу двох напівпровідників, де знаходиться двомірний електронний газ, шляхом створення додаткових бар'єрів, що обмежують рух електронів в

одному або обидвох напрямках. Спочатку на поверхню $Zn_{1-x}Cd_xSe$ наносили ряд масок, що мали форму кола. Потім проводили процес травлення розчином $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2O \sim 1:130:250$ ($V_{пол}=25$ мкм/хв) для видалення всього шару $Zn_{1-x}Cd_xSe$ і частково шару $ZnSe$, в результаті чого електрони опиняються в утворених циліндрах. За допомогою цієї технології були сформовані квантові точки діаметром до 28 нм і квантові дроти довжиною до 13 нм [156].

Висновки з літературного огляду

Після ретельного аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що для хімічної обробки $CdTe$ і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Hg_{1-x}Cd_xTe$ використовують велику кількість травильних розчинів, активним компонентом яких виступають як самі вихідні реагенти, так і продукти їх взаємодії. Виявлено, що окисниками (реагент для розриву хімічних зв'язків у напівпровіднику) найчастіше застосовують HNO_3 , H_2O_2 , $Cr_2O_7^{2-}$ та галогени, зокрема Cl_2 і Br_2 , а водні розчини HCl і HBr легко розчиняють продукти реакції.

Фізико-хімічна взаємодія активних компонентів травника з поверхнею напівпровідникових кристалів має окисно-відновний характер, на який впливають: швидкість хімічного травлення, кристалічна досконалість поверхні та її фізико-хімічна чистота, рН травника, температура, швидкість перемішування розчину, час взаємодії, обладнання тощо.

Встановлено, що травники на основі сполук хрому (VI) знаходять своє практичне застосування для багатьох технологічних цілей, однак більшість з них має свої недоліки. Так, недоліком травників, розведених H_2SO_4 , є утворення на полірованій поверхні внаслідок хімічної взаємодії $CdTe$ з травником плівки телуру, розчинення якої є лімітуючою стадією процесу хімічного полірування. Виявлено, що перспективними є розчини на основі HNO_3 , проте вивчені травники характеризуються великими швидкостями полірування (до 50 мкм/хв) та селективністю своєї дії. Використання травильних композицій, що володіють великою швидкістю розчинення,

погіршує можливість контрольованого пошарового зняття матеріалу з поверхні напівпровідників, і сприяє накопиченню продуктів хімічної взаємодії.

Серед галогеновмісних травильних композицій для хімічної обробки напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ найчастіше використовують розчини бром у CH_3OH та в HBr , але суттєвим недоліком таких сполук є висока токсичність їх компонентів і складність приготування та зберігання розчинів через леткість бром у. Саме тому бромвиділяючі розчини є більш практичними, адже в них бром виділяється в результаті взаємодії вихідних компонентів травника. Аналіз існуючих літературних даних свідчить про те, що розчини системи $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ (де $NaI - Cl, Br$) можуть володіти малими швидкостями ХДП. Це сприяє контрольованому розчиненню тонких шарів матеріалу та фінішній обробці поверхні напівпровідникових матеріалів.

Відсутність систематичних і комплексних досліджень закономірностей хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ обумовлює важливість виявлення кінетичних закономірностей та встановлення механізму процесу розчинення поверхні напівпровідникових матеріалів. Варто відмітити, що в літературі дуже мало відомостей про взаємозв'язок кінетики з механізмом розчинення. Крім того, вплив компонентного складу сумішей та гідродинамічних умов на особливості взаємодії монокристалів із травильними розчинами на основі сполук хрому (VI) та галогенідних кислот майже не висвітлено.

Попередні експериментальні дослідження показали перспективність використання для різних етапів обробки поверхні напівпровідників травильних композицій на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7$. У зв'язку з цим виникла необхідність проведення комплексних досліджень фізико-хімічних процесів, які відбуваються на границі розділу “напівпровідник – травильний розчин на основі $K_2Cr_2O_7$ ”.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Механічна та хімічна обробки поверхні напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$

Сучасна технологія виробництва робочих елементів радіоелектронної техніки вимагає знання явищ і процесів, які відбуваються у найтонших поверхневих шарах напівпровідникових матеріалів. На роботу таких приладів впливають не лише фізико-хімічні характеристики монокристалів, але й хімічний склад, структурна досконалість та геометрія полірованої поверхні. Це ставить надзвичайно високі вимоги до її якості та потребує детального дослідження різних методів фінішної обробки напівпровідникових пластин та плівок. Для вирішення цих задач необхідно розробляти травники з заданими властивостями: швидкістю хімічного розчинення матеріалів, шорсткістю полірованої поверхні та іншими параметрами. Під час виготовлення робочих елементів електронних приладів надзвичайно важливим етапом є хімічна обробка монокристалічних пластин. Її головне завдання – видалення утвореного після попередніх механічних обробок порушеного шару, а також одержання поверхонь високої якості, максимально досконалої структури та з однорідним хімічним складом. Для успішного вирішення цих проблем проводять хімічне травлення напівпровідникових пластин, зокрема хіміко-динамічне (ХДП) та хіміко-механічне (ХМП) полірування.

Перед проведенням фінішного полірування особливо важливим та трудомістким є процес підготовки поверхні CdTe і твердих розчинів на його основі, який складається з декількох етапів. Розглянемо кожен з них детальніше.

Різка кристалів. Для експериментальних досліджень напівпровідникові зразки площею $0,5 \text{ см}^2$ та товщиною близько 1,5-2 мм вирізали з монокристалічних злитків струнною різкою з алмазним напиленням, при цьому струну постійно змочували дистильованою водою. Внаслідок інтенсивного механічного впливу під час різки на поверхні пластин утворюється значний

деформований шар. Авторами [159] на основі рентгенівських досліджень встановлено, що глибина порушеного шару монокристалів CdTe та $Cd_xZn_{1-x}Te$ після різки становить 90 ± 10 мкм.

Шліфування поверхні. Утворений деформований шар, товщиною близько 100 мкм, частково видаляли механічним шліфуванням з використанням абразивних порошків марок M10, M5 та M1 або *АСМ 10/7*, *АСМ 5/3*, *АСМ 1/0* у вигляді водних суспензій абразивного порошку із дистильованою водою, гліцерином чи етиленгліколем. Глибина деформованого шару CdTe після шліфування абразивами M10 становить 40 ± 10 мкм, а після M5 – 22 ± 5 мкм [159].

Механічне полірування. Щоб видалити утворені при різці та шліфуванні приповерхневі структурно-дефектні шари, проводили механічне полірування досліджуваних зразків. Особливістю механічно полірованих поверхонь є те, що товщина їх порушеного шару близька до товщини порушеного шару, який утворюється після травлення. Для механічного полірування використовували алмазні пасти марок *АСМ 7/5*, потім *АСМ 3/2* та *АСМ 1/0* з послідовним зменшенням зернистості абразиву, що дає можливість значно мінімізувати деформацію поверхні. Процес проводили на виготовленому з електростатичної замші полірувальнику, який постійно очищали від відходів, залишків паст і суспензій. У роботі [160] доведено, що поліровані зразки структурно недосконалі, а на їх поверхні утворюються по-різному орієнтовані ділянки з неоднаковою швидкістю розчинення. Проте одержаний порушений шар CdTe характеризується однаковою товщиною по всій поверхні, яка після механічного полірування алмазними пастами *АСМ 3/2* становить 8 ± 3 мкм, а після *АСМ 1/0* – 3 ± 2 мкм [159].

Міжопераційна очистка. Важливим етапом обробки поверхні напівпровідникових пластин під час виробництва робочих елементів приладів є проведення міжопераційної очистки. Її головна задача полягає у видаленні з поверхні забруднень після кожного етапу механічної обробки: різки, шліфування та механічного полірування. Залишки абразивних порошків,

частинки матеріалу та інші забруднення видаляли за розробленою нами технологічною схемою[161]:

промивка (H_2O дист. + ПАР) \rightarrow **промивка** (H_2O дист.) \rightarrow
знежирювання (ацетон, C_2H_5OH) \rightarrow **висушування** (потік сухого повітря).

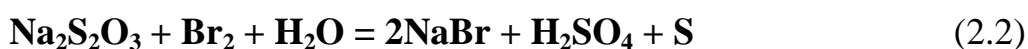
Хімічне травлення для видалення порушеного шару. Перед проведенням фінішного полірування з поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ видаляли порушений при різці та шліфуванні шар, товщиною 80-100 мкм травником на основі $HNO_3 - HBr - C_4H_6O_6$ ($V_{пол} = 35$ мкм/хв) та проводили їх хіміко-механічне полірування розробленим універсальним травником на основі $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь ($V_{пол} = 7$ мкм/хв). Процес ХМП дозволяє отримати більш високоякісну поверхню порівняно із поліруванням абразивом [159, 162]. Полірована поверхня при цьому характеризується ідеальною структурою, високою чистотою та однорідними фізичними властивостями, що, очевидно, пов'язано з досконалістю хімічного розчинення поверхні напівпровідників з використанням даного методу. Процес розчинення поверхневих шарів напівпровідника відбувається завдяки активним компонентам травильного розчину, а полірувальник механічно видаляє продукти їх взаємодії та залишки напівпровідникового матеріалу. Для проведення процесу ХМП використовували скляний полірувальник, обтягнутий батистом. Головну увагу звертали на стабільність структури тканини, її механічну та хімічну стійкість до компонентів травника. Травильну суміш подавали на полірувальник крапельним методом із ділильної лійки з вмонтованим дозатором зі швидкістю 2-3 мл/хв. Після проведення ХМП зразки відразу ж вилучали з травника та промивали в 0,1 М водному розчині $Na_2S_2O_3$ та дистильованій воді для повного видалення з їх поверхні залишків травильного розчину.

Фінішне полірування та промивка. Для отримання полірованої поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з необхідною мікроструктурою та шорсткістю проводили фінішне ХДП розробленими травильними композиціями на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HNaI -$ розчинник у відтворюваних

гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається. Перед поліруванням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції:



Процес ХДП проводили протягом 3-5 хв тому похибка при визначенні швидкості розчинення становить 0,1-0,3 мкм/хв. По закінченні процесу розчинення зразки промивали спочатку 0,1 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, щоб видалити з поверхні непрореагований бром, згідно з рівнянням реакції (2.2), а потім дистильованою водою та сушили потоком теплого повітря.



2.2. Дослідження кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідникових матеріалів

Етап хімічного травлення напівпровідникових пластин базується на процесах їх хімічного розчинення. Щоб успішно вибрати склад травильних композицій для полірування, анізотропного або селективного травлення, необхідно розуміти основні кінетичні закономірності, механізм та характер процесу хімічного розчинення напівпровідників [55]. Він складається з ряду послідовних стадій: спочатку відбувається підведення реагуючих частинок до поверхні монокристалу, потім хімічна взаємодія активних компонентів травника з його поверхневими атомами, після чого продукти реакції відводяться від поверхні твердого тіла. Цей механізм може бути набагато складнішим, а кількість стадій більшою, проте швидкість всього процесу визначається швидкістю лише однієї найповільнішої стадії, яка є лімітуючою [54]. Співвідношення вихідних компонентів у травнику потрібно підбирати так, щоб процес хімічного травлення проходив з переважанням стадій дифузії, адже саме тоді створюються необхідні умови для успішного полірування нерівностей поверхні пластин. Розчинення напівпровідників

може визначатись дифузійним, кінетичним або змішаним (дифузійно-кінетичним) механізмом.

Для встановлення лімітуючих стадій процесу ХДП досліджуваних монокристалів у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ – органічний розчинник вивчали залежність швидкості хімічного розчинення від швидкості перемішування травника, його складу і температури. Для цього необхідно створювати стабільні, відтворювані гідродинамічні та температурні режими. Найбільш зручною методикою для виконання цих задач є метод диску, що обертається [93], який реалізується на установці для ХДП (рис. 2.1).

Він забезпечує доступ до поверхні в дифузійному відношенні, точність розрахунку дифузійного потоку і, що не менш важливо, стаціонарний режим роботи. Досліджувані зразки приклеювали піцеїном на кварцові або скляні підкладки. Їх товщина повинна бути такою, щоб поверхні монокристалу та фторопластового тримача під час ХДП перебували в одній площині (рис. 2.2а). Одночасно полірували 4 зразки, що закріплювались у фторопластовий тримач та утримувались у його заглибинах зовнішнім широким кільцем. Це сприяло тому, що всі зразки знаходились в одній площині, рівномірно стравлювались та уникали турбулентних потоків травника. Швидкість розчинення монокристалічних пластин визначали за зменшенням їх товщини до і після хімічного розчинення за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП (точність $\pm 0,5$ мкм). Для того, щоб головка індикатора кожен раз попадала в одну й ту ж саму точку, використовували встановлений на вимірювальному столику спеціально виготовлений шаблон (рис. 2.2б).

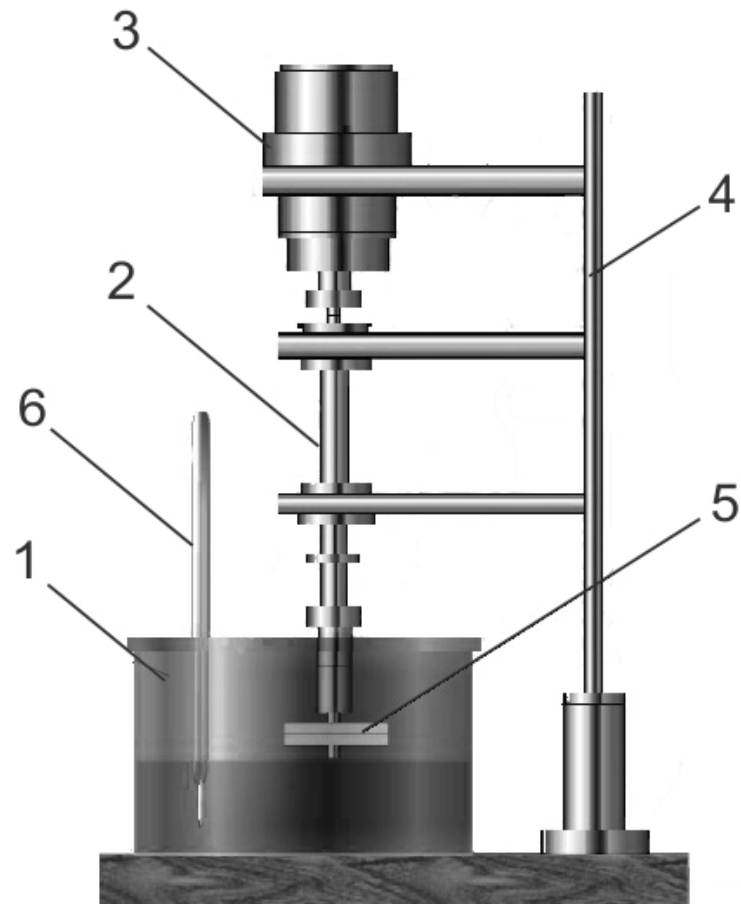


Рис. 2.1. Установка для ХДП напівпровідників методом диску, що обертається:
 1 – ємність з травником; 2 – вал електродвигуна; 3 – електродвигун; 4 – стійка;
 5 – диск із закріпленими зразками; 6 – термометр.

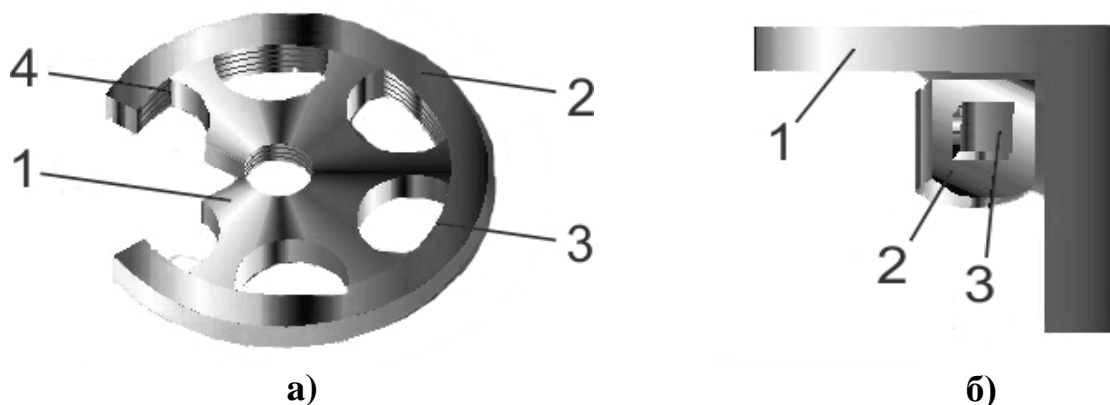


Рис. 2.2. Фторопластовий тримач для закріплення зразка (а): 1 – підставка;
 2 – зовнішнє кільце; 3 – заглиблення для зразків; 4 – з'єднання підставки з
 зовнішнім кільцем та шаблон для вимірювання товщини пластин (б): 1 –
 шаблон; 2 – кварцева підкладка; 3 – досліджуваний зразок.

Важливу роль при дослідженні кінетичних закономірностей процесу травлення відіграє залежність швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ) у координатах $v - \gamma^{1/2}$ (рис. 2.3). Побудова таких кривих дозволяє встановити характер процесів, що протікають при розчиненні напівпровідників, та з'ясувати, яка стадія (дифузійна чи кінетична) є лімітуючою і обмежує швидкість перебігу гетерогенного процесу розчинення [46]. Якщо швидкість полірування визначається міжфазними перетвореннями і не залежить від швидкості перемішування травильного розчину (рис. 2.3, область II, крива 2), то гідродинамічні умови не суттєві. Якщо процес розчинення відбувається за дифузійним або змішаним (дифузійно-кінетичним) механізмом (рис. 2.3, області I, III), то гідродинамічні умови є визначальними, а їх недотримання приводить до значної похибки досліду і, як наслідок, невідтворюваності результатів.

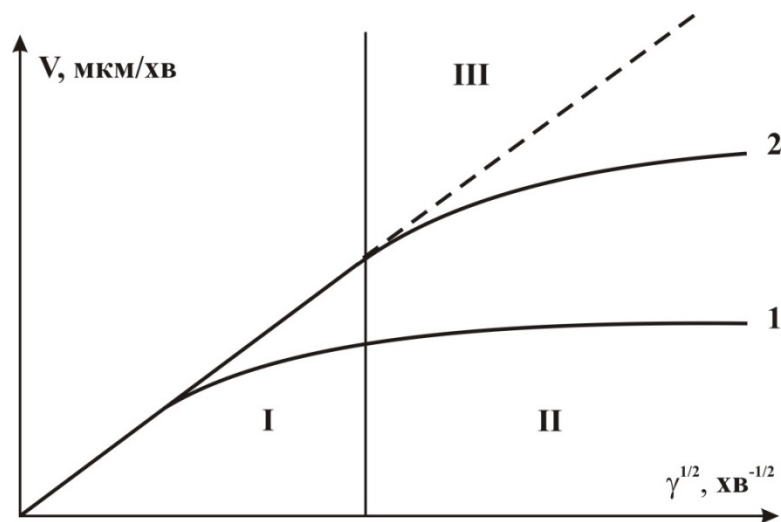


Рис. 2.3. Залежність швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ): I – змішаний, II – кінетичний, III – дифузійний механізм розчинення [93].

Швидкість хімічного розчинення можна описати наступним рівнянням:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0) \gamma^{-1/2} \quad (2.3)$$

де k – константа швидкості реакції, C_0 – концентрація активного компонента, D – коефіцієнт дифузії компонента в розчині, a – стала [55]. Тому більш ефективним є дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування травильного розчину в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (рис. 2.4). При дифузійному лімітуванні процесу розчинення $k \gg 0$ і перший член рівняння стає рівним нулю;

таким чином пряма отриманої залежності проходить через початок координат (рис. 2.4, *пряма 1*). У випадку лімітування процесу хімічною реакцією $DC_0 > a$, кут нахилу (*пряма 3*) прямої стає меншим, другий член рівняння дорівнює нулю, і тоді вказана залежність стає паралельною осі X (*пряма 4*). При змішаному (дифузійно-кінетичному) механізмі процесу розчинення пряма або її екстраполяція відтинає на осі Y відрізок, який дорівнює $1/kC_0$ (*пряма 2*).

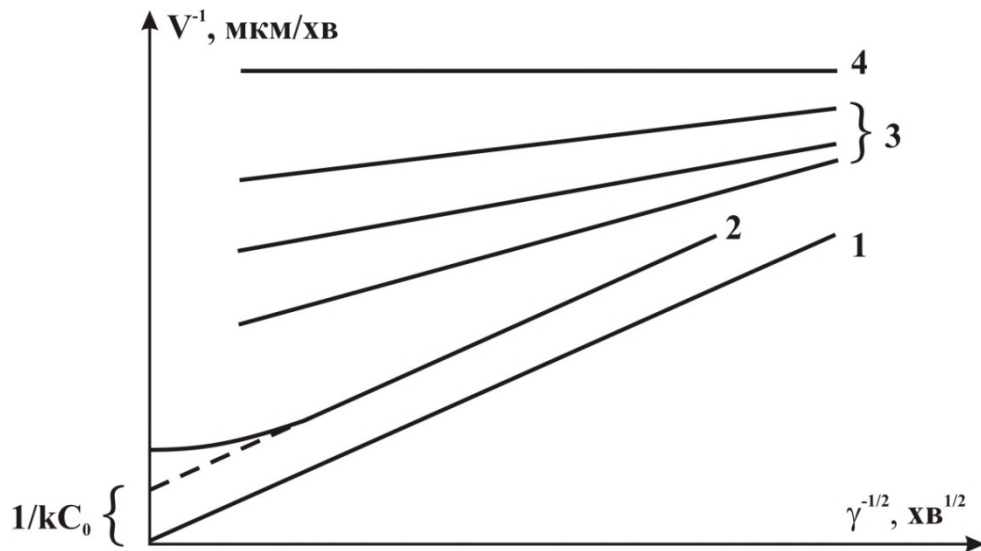


Рис. 2.4. Залежність швидкості розчинення (v^{-1}) від швидкості перемішування розчину ($\gamma^{-1/2}$) [93].

Залежність швидкості розчинення від температури описується рівнянням Арреніуса:

$$k = C_E e^{-E_a/RT} \quad (2.4)$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник (частота зіткнень частинок), E_a – енергія активації процесу [55]. Для підтвердження даних, отриманих із залежностей $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$, будують залежності швидкості розчинення від температури розчину ($\ln v - 1/T$) та за їх допомогою обраховують значення уявної енергії активації процесу (E_a).

Згідно прийнятій класифікації лімітуючих стадій процесу хімічного розчинення [46, 93] вважають, що для дифузійно лімітованих процесів E_a значення не перевищує 30-35 кДж/моль, тоді як для обмежених кінетичним механізмом процесів вона може бути значно вищою 35 кДж/моль.

2.3. Оптимізація складу травильних композицій за допомогою математичного планування експерименту на симплексах

Важливим етапом при вивченні властивостей травильних композицій, характеру їх дії на поверхню напівпровідників та результатів такої взаємодії є дослідження і побудова концентраційних залежностей швидкості травлення. Вибір концентраційного інтервалу проводили з урахуванням необхідності виключити з досліджень ті склади розчинів, які пасивують поверхню. Систематизувати цей вибір можна шляхом побудови діаграм “склад розчину – швидкість розчинення”. Щоб побудувати таку діаграму, використовували метод симплексних ґраток Шеффе, що є одним із методів математичного планування експерименту, який допомагає значно скоротити число досліджень, необхідних для вивчення багатокомпонентних систем [163-167].

За основу в даному методі взято розміщення експериментальних точок у вузлах симплексних ґраток для тих випадків, коли властивості розчинів залежать від їх складу, але не залежать від кількості. Результатом таких досліджень є виведення емпіричних рівнянь, які лише за допомогою розрахунку дозволяють визначати властивості розчинів. У симплекс-ґраткових планах для розрахунку рівняння n -го порядку експериментальні точки розміщені симетрично по симплексу, використовуючи для кожного з компонентів x_i $(q+1)$ рівномірно розміщених один від одного рівнів, де q – кількість компонентів (рис.2.5а-в). Всі можливі комбінації таких рівнів утворюють плани – симплексні ґратки. Знайдене за таким планом рівняння достовірно описує результати дослідів на границях симплексу і дає значні відхилення для центральних областей. Тому важливо проводити більше дослідів всередині симплексу, в тому числі з травниками, що містять всі компоненти (рис.2.5 г). Кількість дослідів для одержання того чи іншого наближення для деяких багатокомпонентних систем подано в табл. 2.1.

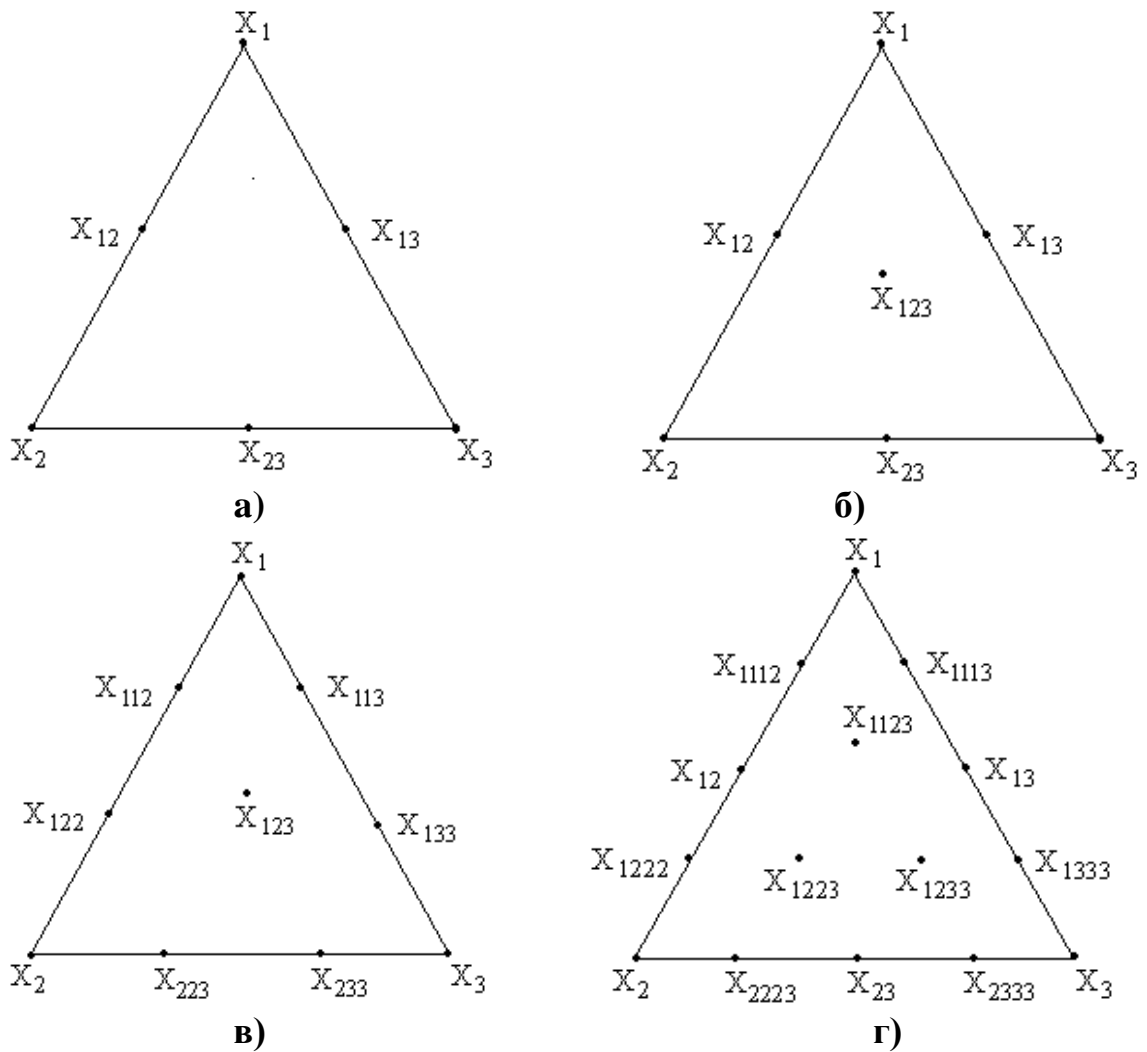


Рис. 2.5. Симплекс-граткові плани для математичного планування експерименту при побудові поверхні однакових швидкостей травлення (діаграм Гіббса) з використанням квадратичного (а), неповного кубічного (б), кубічного (в) та четвертої степені наближення (г).

Таблиця 2.1

Число дослідів для отримання наближень різної степені для деяких багатоконпонентних систем

Число компонентів	Степінь наближення			
	2	3(неповне)	3	4
3	6	7	10	15
4	10	14	20	35
5	15	25	35	70
6	21	41	56	126
8	36	92	120	330

Варто відмітити, що основною вимогою методу симплексних ґраток Шеффе є нормування суми незалежних змінних – концентрацій компонентів травильного розчину (сума концентрацій всіх компонентів дорівнює 1). Кожній з точок симплексу відповідає травильний розчин певного складу. Для оптимізації складу травників трьохкомпонентної системи найдоцільніше використовувати рівняння з наближенням четвертої степені. Його коефіцієнти визначаються в результаті експериментальних вимірювань швидкості розчинення поверхні пластин напівпровідників в точках планів Шеффе згідно формул приведених в роботі [164].

Дослідження зміни швидкості розчинення монокристалів у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ – органічний розчинник ($x_1 - x_2 - x_3$) проводили згідно моделі четвертої степені для симплекс-ґраткового плану. За допомогою методу математичного планування експерименту на симплексі побудовано всі представлені в роботі залежності “склад розчину – швидкість розчинення”, а також “склад розчину – потенціал само розчинення” та проведено оптимізацію складів травильних композицій для формування полірованої поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Розглянемо приклад послідовної побудови емпіричної функції, що описує залежність “склад розчину – швидкість розчинення” $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ в водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ (тарtratна кислота) (рис. 2.6). Матриця планування для цього випадку наведена в табл. 2.2. Експериментальні дослідження виконували у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, на установці для ХДП. Перевірку адекватності моделі четвертої степені наближення за даними, виконаних в 5 контрольних точках дослідів, проводили шляхом порівняння експериментально визначеного критерію Стюдента (t -критерію) з його табличним значенням.

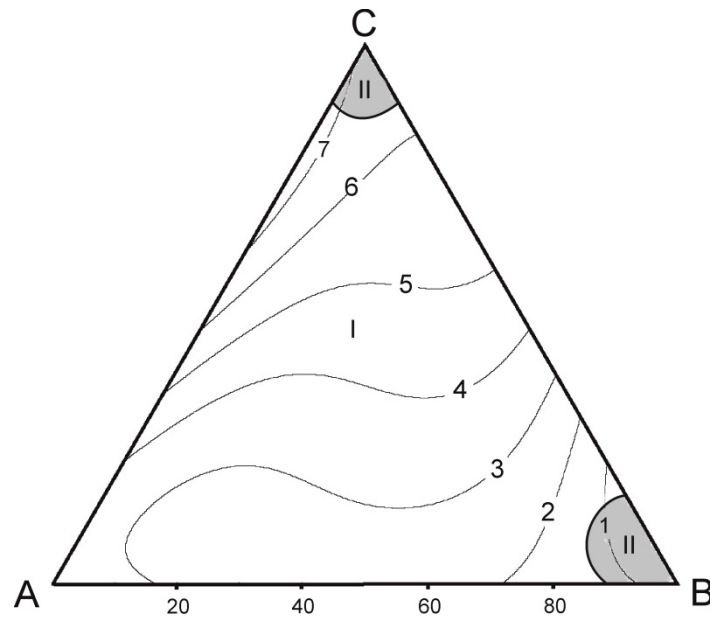


Рис. 2.6. Концентраційна залежність ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – неполірувальні травники).

Експериментальні значення t -критерію визначали за формулою:

$$t_{p/l_i(f)} = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{\sigma_y \sqrt{1 + \xi}} \quad (2.5)$$

де $\Delta y = |y_{\text{експ}} - y_{\text{розрах}}|$; n – число дослідів; σ_y – середньоквадратична похибка дослідів; ξ – величина, що залежить від положення точки на концентраційному трикутнику [165-166] (визначається з контурної карти); l – число контрольних точок; f – число ступенів свободи при визначенні дисперсії дослідів; α – довірчий рівень (0,05). Область і кількість точок для перевірки доцільно вибирати в найбільш цікавому з точки зору практичного застосування інтервалі концентрацій. Для підтвердження гіпотези про адекватність рівняння необхідно, щоб $t_{\text{експ}} < t_{\text{табл}}$ в усіх контрольних точках. Результати адекватності одержаної моделі приведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.2

Матриця планування для отримання моделі четвертої степені наближення в трикутнику $x_1 x_2 x_3$ системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ (тартратна кислота)

В кодованому масштабі, об. частки			В натуральному масштабі, об. %			Швидкість травлення, мкм/хв
x_1 (C)	x_2 (A)	x_3 (B)	$K_2Cr_2O_7$	HBr	$C_4H_6O_6$	$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$
0	1,0	0	20	80	0	3,8
0,25	0,75	0	27,5	72,5	0	4,2
0,5	0,5	0	35	65	0	6,3
0,75	0,25	0	42,5	57,5	0	7,5
1,0	0	0	50	50	0	6,8
0,75	0	0,25	42,5	42,5	15	5,8
0,5	0	0,5	35	35	30	4,3
0,25	0	0,75	27,5	27,5	45	1,3
0	0	1,0	20	20	60	0,6
0	0,25	0,75	20	35	45	1,9
0	0,5	0,5	20	50	30	2,5
0	0,75	0,25	20	65	15	2,8
0,25	0,5	0,25	27,5	57,5	15	3,2
0,5	0,25	0,25	35	50	15	4,7
0,25	0,25	0,5	27,5	42,5	30	3,5

Таблиця 2.3

Перевірка адекватності моделі четвертої степені за результатами експериментів в контрольних точках при розчиненні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ у травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$

№ дослід	Склад розчину, долі одиниці			$U_{експ}$	$U_{розрах}$	$ \Delta y $	ζ	t
	x_1	x_2	x_3					
1.	0,2	0,6	0,2	3,00	2,92	0,08	1,40	1,22
2.	0,8	0,1	0,1	6,30	6,21	0,09	1,30	0,81
3.	0,35	0,3	0,35	4,00	3,96	0,04	0,70	0,68
4.	0,55	0,05	0,4	5,00	4,95	0,05	0,95	0,53
5.	0,1	0,25	0,65	2,70	2,52	0,18	1,20	1,07

Оскільки у всіх випадках $t_{ексн} < t_{табл}$ ($t_{табл} = 3,18$ [168]), то можна вважати, що одержане нами рівняння четвертої степені наближення:

$$y = 7,3x_1 + 3,2x_2 + 0,4x_3 + 3x_1x_2 - 12,2x_1x_3 - 2,22x_2x_3 + 2,4x_1x_2(x_1 - x_2) - 9,87x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,67x_2x_3(x_2 - x_3) - 7,73(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 5,6(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + 3,2(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 115,73x_1^2x_2x_3 + 2,93x_1x_2^2x_3 - 88,8x_1x_2x_3^2 \quad (2.6)$$

адекватно описує поверхню однакових швидкостей травлення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ в розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$. Розв'язок рівняння, розрахунок коефіцієнтів та побудова всіх діаграм “*склад розчину – швидкість розчинення*”, виконували за допомогою створеної в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова програми “Simplex”.

2.4. Дослідження поверхні

2.4.1. Мікроструктурні дослідження

Металографічний мікроскоп використовують для дослідження поверхонь, що не пропускають світло. Під час мікроскопічного дослідження промені світла проходять через його об'єктиви і падають на поверхню зразка, а потім відбиваються від нього. Якщо на поверхні є сторонні частинки або дефекти, то вони розсіюються і стають помітними у вигляді різних точок та ділянок, які тоновані різноманітними відтінками. Зображення об'єкта, яке спостерігають у металомікроскопі, можна сфотографувати цифровою відеокамерою та передати за допомогою відеоадаптера на персональний комп'ютер з метою подальшої візуалізації зображення на екрані та детального комп'ютерного аналізу.

Мікроструктуру поверхні зразків досліджували за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix) при кратності збільшенні від $25\times$ до $1600\times$. Діаметр поля зору при цьому складав 200-250 мкм. Після полірування досліджуваних монокристалів у розроблених травильних композиціях отримано фотографії мікроструктури поверхні зразків у відбитому білому світлі.

2.4.2. Метод атомно-силової мікроскопії

Контроль якості полірованих поверхонь проводили за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США) методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в режимі періодичного контакту. Скануючі зондові мікроскопи використовують для відтворення зображення мікрорельєфу поверхні з точністю до окремого атома. Контури поверхні досліджують за допомогою спеціального зонду у вигляді голки, що розташована на кінці пружної консолі – кантилевера. Розмір вістря зонду становить ≈ 10 нм. Такий зонд здійснює мікроскопічні рухи вгору і вниз і пересувається вздовж поверхні зразка. Сила, яка діє на зонд з боку поверхні, спричиняє вигин консолі. Поява піків і впадин під вістрям голки призводить до зміни сили, яка діє на зонд, а це означає, що змінюється і величина вигину кантилевера. Зафіксований таким способом сигнал обробляється комп'ютером, після чого АСМ зображення мікрорельєфу поверхні будується засобами комп'ютерної графіки. Крім дослідження рельєфу, скануючі зондові мікроскопи дають змогу здійснювати вивчення й інших властивостей поверхні: механічних, електричних, магнітних, оптичних та багато інших [169].

2.4.2. Растрова електронна мікроскопія

Для більш детального дослідження поверхні полірованих пластин використовували растрову електронну мікроскопію. Цей метод дозволяє отримувати об'ємне зображення зразка на екрані монітора комп'ютера. Зображення формується за рахунок вторинних і пружно відбитих електронів, що виникають при скануванні досліджуваних поверхонь електронним зондом – тонким пучком первинних збуджуючих електронів. Відхилення електронного пучка в електронно-променевої трубки синхронізовано з рухом електронного зонда. Зміна інтенсивності сигналу (контраст зображення) при скануванні різних ділянок залежить від топографії поверхні зразка і її хімічного складу.

Дослідження елементного складу поверхні здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP з роздільною здатністю до 2 нм, укомплектованого енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCAPentaFETx3 для елементного аналізу з відхиленням $\sim 0,1\%$. Для отримання зображень поверхні пластин використовували прискорюючу напругу $U = 20$ кВ при струмі зонду $I = 40$ пА та збільшенні від $5\times$ до $1\,000\,000\times$.

2.5. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення напівпровідників

З метою одержання більш детальної інформації про механізми фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу “*напівпровідник – електроліт*”, використовували потенціометричний метод [170]. Для досліджень вибирали напівпровідникові пластини CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ і готували з них точкові електроди. Особливу увагу акцентували на надійності ізоляції контакту та його омичності. Щоб отримати омичні контакти, на поверхні зразка осаджували плівку Cu з розчину $CuSO_4$, потім припаювали до неї мідний провідник за допомогою індію та ізолювали це місце хімічно стійким композитом EVICROL. Потім, штучно створивши опір контакту, вводили у розрив кола, яке приєднує електрод до клеми приладу, додатковий зовнішній опір, що імітував контакт. Рівноважні умови для роботи елементарної комірки створюються тоді, коли опір перебуває в межах $(1-5)\times 10^6$ Ом, а покази потенціалу не змінюються.

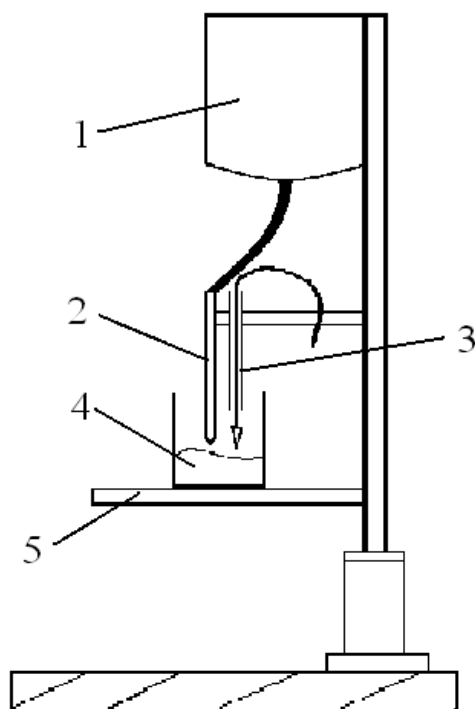


Рис. 2.7. Установка для вимірювання електродних потенціалів: 1 – резервуар з насиченим KCl; 2 – хлор-срібний електрод; 3 – досліджуваний електрод; 4 – хімічний стакан з травильним розчином; 5 – підставка.

Перед початком вимірювання електродних потенціалів розчинення поверхню електроду протравлювали полірувальним травником і промивали 0,1 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та дистильованою водою. Експериментальні дослідження проводили на установці (рис. 2.7), в якій електрод порівняння (2) (насичений хлор-срібний електрод з потенціалом 0,2445 В) разом з досліджуваним електродом (3) опускали у травильний розчин (4). Велику увагу звертали, на те, щоб між ними була стала відстань і вони не торкалися стінок стакану. Електродні потенціали вимірювали та записували на персональний комп'ютер з інтервалом в 2 сек за допомогою іонометру И-160М за температури $293 \pm 0,5$ К у статичному режимі.

2.6. Вихідні матеріали

При виконанні досліджень використано такі напівпровідникові монокристали:

CdTe – *p*-типу провідності, орієнтований в площині (111), номінально нелегований, вирощений методом Бріджмена;

Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te – нелегований, отриманий із газової фази;

Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te – нелегований, вирощений з розплаву методом Бріджмена під високим тиском інертного газу;

Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te – нелегований, вирощений методом Бріджмена.

Для формування травильних композицій та проведення міжопераційної очистки поверхні зразків застосовували такі розчини:

Калій дихромат (K₂Cr₂O₇) – 10,9 % (х.ч.);

Бромідна кислота (HBr) – 40 %, ос.ч.;

Хлоридна кислота (HCl) – 35,5 %, х.ч.;

Тартратна кислота (C₄H₆O₆) – 27 %, х.ч.;

Цитратна кислота (C₆H₈O₇) – 20 %, х.ч.;

Ацетатна кислота (CH₃COOH) – 100% (льодяна), х.ч.;

Лактатна кислота (C₃H₆O₃) – 80 %, ч.;

Оксалатна кислота (C₂H₂O₄) – 9 %, ч.д.а.;

Етиленгліколь (CH₂ОНCH₂ОН) – х.ч.;

Гліцерин (C₃H₈O₃) – ч.д.а.;

Натрій тіосульфат (Na₂S₂O₃×5 H₂O) – 0,1 М, ч.д.а.

РОЗДІЛ 3

ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te ТА Cd_xHg_{1-x}Te У ГАЛОГЕНВИДІЛЯЮЧИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМ K₂Cr₂O₇ – HCl ТА K₂Cr₂O₇ – HBr

Для хімічної обробки напівпровідників типу A^{II}B^{VI} досить часто використовують галогенвиділяючі розчини, які містять дихромат-іони і бромідну або хлоридну кислоти та володіють невисокими швидкостями розчинення поверхні напівпровідників. Причому, залежно від складу, травильні композиції на основі сполук шестивалентного хрому у розчинах галогенідних кислот можуть виявляти полірувальний, селективний або неселективний характер травлення. Проте механізм та основні кінетичні закономірності хімічного розчинення напівпровідникових монокристалів у таких розчинах вивчені недостатньо. На першому етапі цього дослідження доцільно встановити особливості формування галогенвиділяючих травильних розчинів в залежності від природи окисників, а також вивчити характер фізико-хімічної взаємодії CdTe і твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te, Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами систем K₂Cr₂O₇ – HCl та K₂Cr₂O₇ – HBr.

3.1. Дослідження фізико-хімічної взаємодії CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з розчинами системи K₂Cr₂O₇ – HCl

Важливим етапом при вивченні властивостей травників, характеру їх дії на поверхню напівпровідників та результатів такої взаємодії є дослідження і побудова концентраційних залежностей швидкості травлення. Вибір концентраційного інтервалу проводили з урахуванням необхідності виключити із досліджень ті склади розчинів, які пасивують поверхню.

3.1.1. Хімічна взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами системи K₂Cr₂O₇ – HCl

Хімічну взаємодію CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te з травильними композиціями системи K₂Cr₂O₇ – HCl досліджували в концентраційному інтервалі (20-70 об. %) K₂Cr₂O₇ в HCl. Вибір такого інтервалу розчинів був теоретично обґрунтований даними розрахунків вмісту Cl₂ в HCl, який утворюється внаслідок хімічної взаємодії вихідних компонентів травника:



Згідно з представленою реакцією та густиною 10,9 % K₂Cr₂O₇ ($d = 1,377 \text{ г/см}^3$) і 35,5 % HCl ($d = 1,175 \text{ г/см}^3$) [171] нами виконано теоретичний розрахунок вмісту Cl₂ в HCl у травильних розчинах системи K₂Cr₂O₇ – HCl (рис. 3.1) та встановлено, що зі збільшенням у травнику вмісту K₂Cr₂O₇, зростає і концентрація утвореного хлору.

Спочатку в розчинах, що містять менше 60 об. % K₂Cr₂O₇ в HCl, його вміст зростає поступово, а після 60 об. % – різко збільшується, досягає максимуму при 70 об. % K₂Cr₂O₇, і виділення хлору припиняється. Це, очевидно, позначається і на швидкості розчинення CdTe та якості полірованої поверхні.

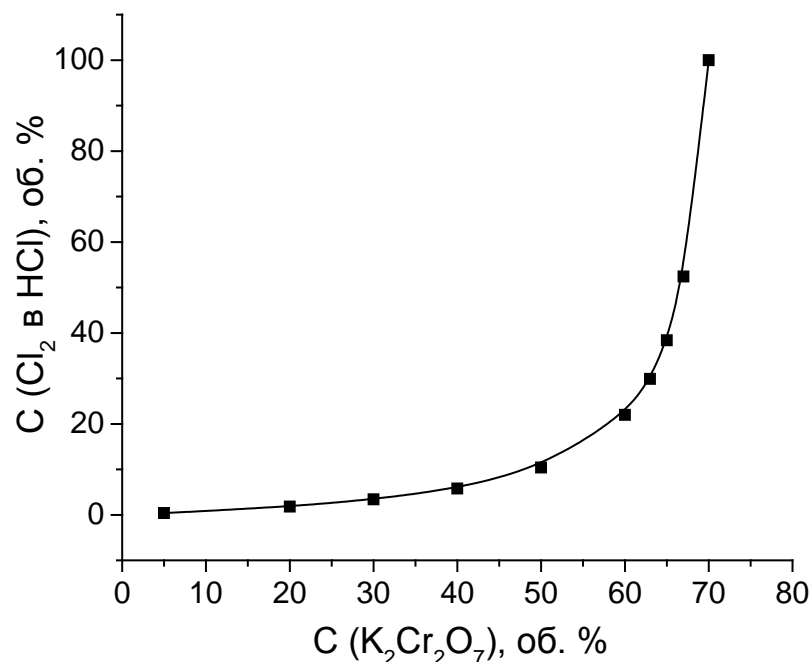


Рис. 3.1. Концентраційна залежність вмісту Cl₂ в HCl (об. %), утвореного у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HCl (T = 295 K).

Хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HCl$ досліджували з використанням установки для ХДП в інтервалі 20-70 об. % водного розчину $K_2Cr_2O_7$ в HCl при $T = 295 K$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 3.2). Як видно з рис. 3.2, збільшення вмісту водного розчину $K_2Cr_2O_7$ в травильній композиції призводить до зростання швидкості розчинення досліджуваних зразків від 2 до 9,5 мкм/хв. Виявлено, що в інтервалі концентрацій 5-25 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HCl формуються неполірувальні розчини, а поверхня протравлених напівпровідників місцями вкривається сірим нальотом. Це, можливо, пов'язано із низьким вмістом у таких розчинах активного компонента травника, адже вміст утвореного Cl_2 в HCl (згідно рис. 3.1) складає лише 0,4-2,5 об. %. Полірувальні властивості досліджуваних травильних композицій з'являються при вмісті 25-45 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HCl , при цьому в таких травниках спостерігаються невеликі швидкості травлення (2,5-6 мкм/хв), а поверхня CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ є полірованою з металічним блиском.

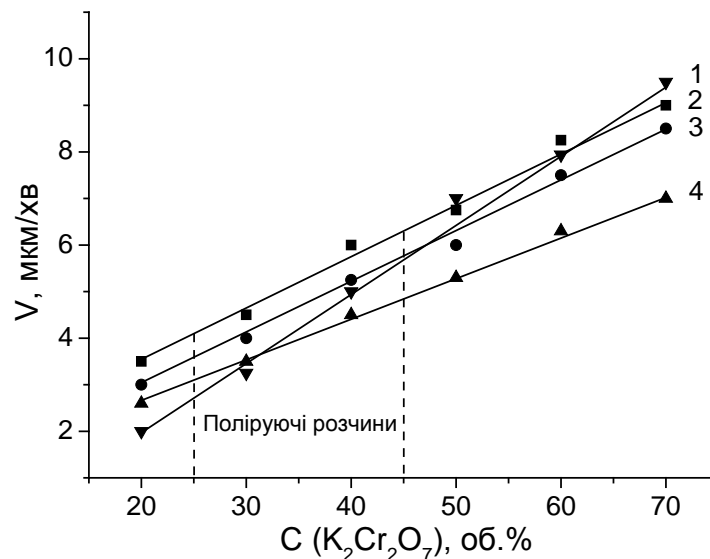


Рис.3.2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HCl$ ($T = 295 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

При збільшенні в суміші концентрації окисника до 50-70 об. % $K_2Cr_2O_7$ поверхня монокристалів після травлення ще залишається полірованою, проте нижчої якості, але при вмісті в травнику понад 70 об. % $K_2Cr_2O_7$ –

забруднюється малорозчинними сполуками хрому, які утворюються внаслідок реакції 3.1. Варто зауважити, що саме в суміші складу (об.%): $70 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 30 \text{ HCl}$ вихідні розчини реагують повністю і виділення Cl_2 припиняється. Виявлено, що під час зберігання полірованих зразків, особливо після травлення розчинами з високим вмістом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, на поверхні всіх монокристалів утворюється синьо-фіолетова плівка, вірогідно, з малорозчинних сполук хрому, які залишаються на ній після промивки.

3.1.2. Визначення електродних потенціалів саморозчинення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$

Вивчення електродних потенціалів саморозчинення досліджуваних напівпровідників допомагає краще зрозуміти механізм хімічного розчинення, проаналізувати основні процеси, що відбуваються на поверхні пластин та підібрати склади травників для хімічного полірування їх поверхні.

Вимірювання електрохімічних потенціалів розчинення точкових електродів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ проводили в статичному режимі для уникнення зовнішніх впливів на окисно-відновні процеси. При цьому обов'язково контролювали відстані між електродами та відсутність контакту з посудиною, оскільки ці впливи могли створювати умови для проходження побічних процесів. Значення електрорушійної сили гальванічного елемента, що складається з досліджуваного напівпровідника та насиченого хлор-срібного електроду (при 20°C) записували кожні 2 с і робили перерахунок на стандартний водневий електрод.

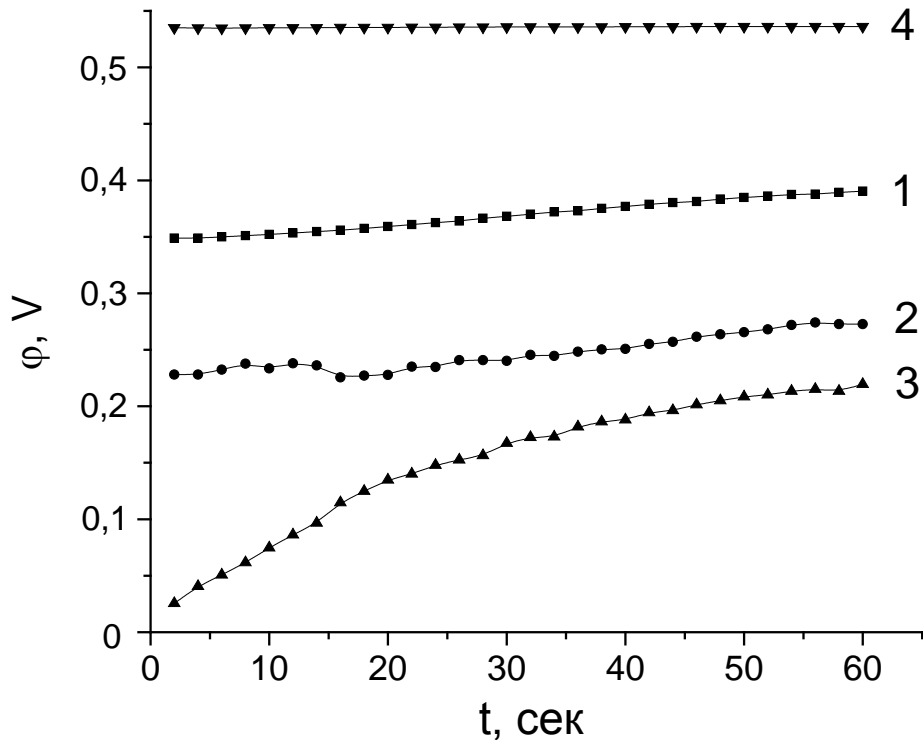


Рис. 3.3. Електродні потенціали розчинення CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) в полірувальному розчині, що містить (в об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ – 60 HCl .

На рис. 3.3. показана залежність значення електродного потенціалу від часу розчинення точкового електроду в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HCl$. Видно, що електродні потенціали CdTe, твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ знаходяться в межах 0,15-0,55 В. Помітно, що із часом значення електродного потенціалу поступово збільшуються, що свідчить про утворення та перехід у розчин іонів з поверхні монокристалу. При розчиненні $Zn_xCd_{1-x}Te$ спостерігаємо досить великий скачок потенціалу, а дещо менше зростання характерне для CdTe. Це, ймовірно, пов'язано з утворенням на поверхні досліджуваних напівпровідників малорозчинних сполук кадмію, ртуті та хрому, а також, можливо, телуру. Утворені сполуки створюють перенапругу на електроді, що призводить до збільшення або скачка електродного потенціалу, але оскільки товщина плівки малорозчинної сполуки невелика, то і збільшення потенціалу незначне.

Побудовано залежність середніх значень електродних потенціалів досліджуваних напівпровідників від концентрації $K_2Cr_2O_7$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HCl$ (рис. 3.4). Встановлено, що із збільшенням концентрації окисника в складі травильного розчину зростає електрорушійна сила гальванічного елемента, що пов'язано із більшою різницею між відновником (напівпровідником) та окисником (травником). Коливання електродних потенціалів при вмісті $K_2Cr_2O_7$ в HCl до 30 об.% можуть бути пов'язані з частковою пасивацією поверхні напівпровідника, а також її забрудненням малорозчинними сполуками, в тому числі, і нерозчиненими сполуками ртуті та телуру. При більших концентраціях калій дихромату спостерігається рівномірне збільшення потенціалу як для полірувальних розчинів, так і для розчинів, при обробці якими на поверхні утворюються нерозчинні сполуки хрому.

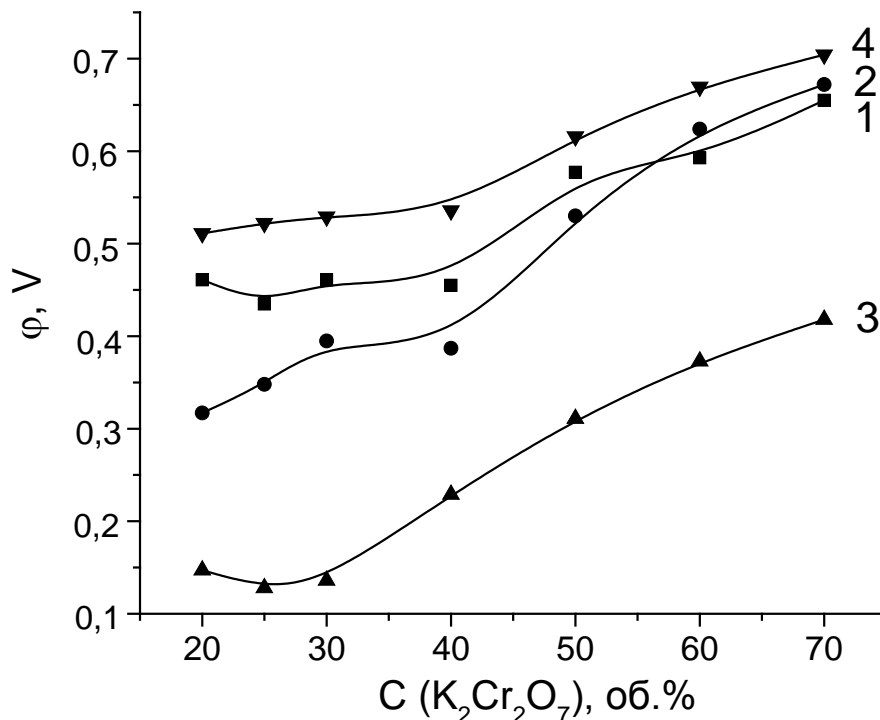


Рис. 3.4. Концентраційна залежність зміни електродних потенціалів $CdTe$ (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HCl$

Встановлено, що для ХДП досліджуваних напівпровідників можуть бути використані розчини із значеннями електрорушійної сили гальванічного елемента по відношенню до водневого електроду в межах: 0,44-0,58 В для CdTe; 0,35-0,53 В для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$; 0,13-0,3 В для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та 0,52-0,62 В для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Важливою умовою для формування полірувальних розчинів є достатня кількість окисника в травнику (25-45 об.% $K_2Cr_2O_7$ в HCl), тому що його нестача може призвести до утворення на поверхні монокристалів шару нерозчинених сполук ртуті та телуру. Внаслідок високої пасивації полірованої поверхні досліджуваних зразків у цих розчинах та швидкої появи на ній плівок при зберіганні (ймовірно, через утворення малорозчинних сполук Cr^{3+}) їх застосування може бути обмежено.

3.2. Хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$

Розчини, до складу яких входять дихромат-іони та бромідна кислота, характеризуються високою полірувальною здатністю і невеликими швидкостями взаємодії з поверхнею напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ [82], а утворений внаслідок хімічної взаємодії компонентів $CrBr_3$ добре розчинний у воді на відміну від малорозчинного $CrCl_3$ [171].

3.2.1. Особливості формування бромвідділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні напівпровідників

Хімічну обробку поверхні напівпровідників типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ найчастіше здійснюють бромвмісними сумішами, зокрема, розчинами Br_2 в CH_3OH , C_2H_5OH , ДМФА або в HBr [173-174]. Проте нестабільність таких травників, велика швидкість зняття матеріалу та токсичність їх компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних травильних композицій з низькими швидкостями розчинення напівпровідникових сполук.

В бромвиділяючих травниках під час хімічної взаємодії вихідних реактивів – HBr та окисників (HNO_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та ін.), виділяється бром, який при надлишку бромідної кислоти, зв'язується з HBr в розчині практично повністю, оскільки мають місце наступні реакції:

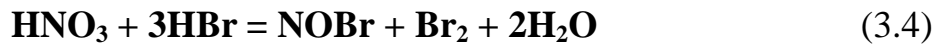


Утворені травильні суміші схожі за своїми властивостями і складом на розчини Br_2 в HBr [175-180]. Вони є добрими розчинниками продуктів реакції, що утворюються при взаємодії активних компонентів травника з поверхнею напівпровідників.

Автори [181] для полірування поверхні CdTe використовували 8 об.% розчин Br_2 в HBr . За результатами проведених досліджень у роботі [182] була запропонована методика хімічної різки напівпровідників у 30-40 об.% розчинах Br_2 в HBr . Як зазначено у роботах [183-184], механізм та швидкість процесу розчинення залежить від вмісту Br_2 в HBr . Виявлено, що в досліджуваних сумішах телур переходить в розчин лише під дією броду, переважно у вигляді H_6TeO_6 та $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$, а кадмій – у вигляді CdBr^+ як під дією Br_2 , так і при взаємодії з HBr . Встановлено [183], що при малих концентраціях броду кадмій “вимивається” з поверхні CdTe , взаємодіючи з HBr , а при його вмісті > 22 об.% реагує з Br_2 з утворенням CdBr_2 . Це зумовлює зростання швидкості ХДП, гарні полірувальні властивості утворених травників та ізотропність розчинення CdTe в розчинах Br_2 в HBr .

Нами теоретично розрахована кількість утвореного броду згідно рівнянь реакцій хімічної взаємодії вихідних компонентів травників та розчинення їх в HBr для формування бромвиділяючих травильних композицій на основі HBr та HNO_3 , H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Крім того, виконано порівняння отриманих результатів з даними експериментальних досліджень авторів [161, 177-178] та встановлено вплив природи окисників на швидкість ХДП і якість полірованої поверхні монокристалів типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема CdTe .

Система $\text{HNO}_3\text{--HBr}$. В бромвиділяючих травильних розчинах нітратна кислота діє як сильний окисник, який забезпечує великі швидкості розчинення напівпровідників та високу полірувальну здатність, а HBr є добрим мінеральним розчинником, що видаляє з поверхні різноманітні оксиди. Активним компонентом таких травників виступає Br_2 , що утворюється згідно наступних реакцій:



Виходячи з концентрацій кислот та їх густин (для 70 % HNO_3 значення $d = 1,415 \text{ г/см}^3$ [171], а для 40 % HBr – $d = 1,377 \text{ г/см}^3$ [185]), нами розраховано вміст Br_2 в HBr , утвореного у водних розчинах $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ (рис. 3.5) згідно рівнянь (3.4-3.5). Видно, що в травильному розчині з вмістом 12,6 об. % HNO_3 вихідні розчини прореагують повністю.

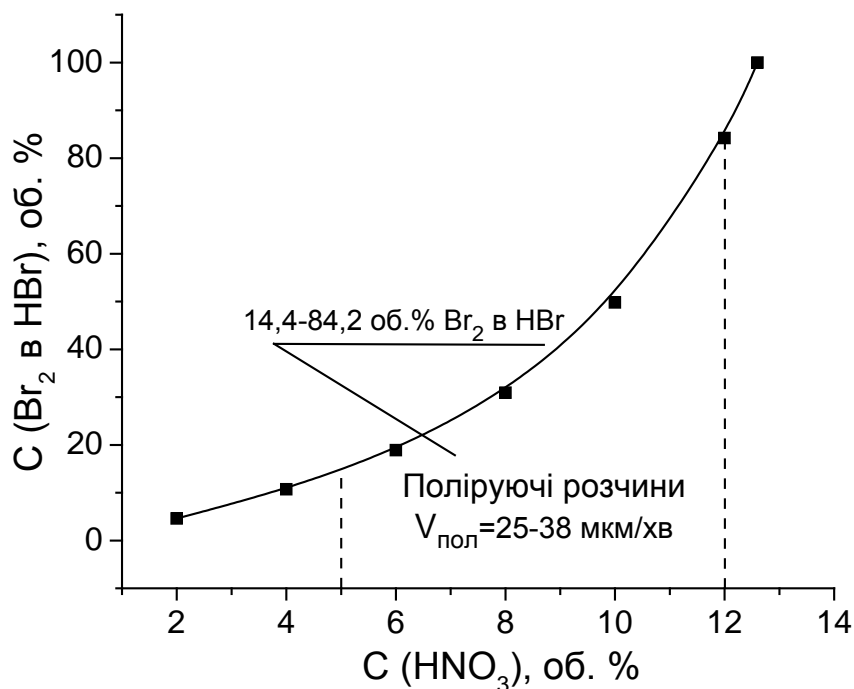


Рис. 3.5. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %), утвореного у водних розчинах $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ ($T = 298 \text{ К}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$).

Ці дані підтверджуються результатами експериментальних досліджень авторів [177], які виявили, що концентрація Br_2 в травильних сумішах зростає зі збільшенням вмісту окисника і досягає максимуму при 12,6 об. % HNO_3 , що відповідає максимальній швидкості ХДП. Подальше збільшення вмісту HNO_3

призводить до зменшення концентрації активного компонента у травнику і, як наслідок, зменшення швидкості розчинення та погіршення якості полірованої поверхні. Це, ймовірно, пов'язано з пригніченням утворення комплексних сполук в кислих розчинах та гіршим розчиненням оксидів, які утворюються внаслідок хімічної взаємодії. Варто відмітити, що в травильних композиціях з високим вмістом HNO_3 процес розчинення відбувається за кінетичним механізмом, а при збільшенні концентрації HBr – поступово переходить в дифузійну область.

Експериментально встановлено [177], що травники з невеликим вмістом HNO_3 (5-12 об. %) в HBr , які відповідають за розрахунком розчинам складу 14,4–84,2 об.% Br_2 в HBr , володіють середніми швидкостями травлення (25-38 мкм/хв). Вони є найбільш перспективними для формування полірувальних сумішей, оскільки внаслідок ХДП такими травниками можна одержати поліровану поверхню CdTe з дзеркальним блиском. При цьому необхідно проводити промивку монокристалів після ХДП за розробленою схемою: *1 хв 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1 хв H_2O + 2 хв H_2O + 1 хв H_2O .*

Система H_2O_2 – HBr . Для зменшення швидкостей розчинення напівпровідників, зокрема CdTe , та покращення властивостей полірованої поверхні в складі бромвиділяючих травильних композицій замість HNO_3 більш доцільно використати H_2O_2 . Між компонентами травників на основі H_2O_2 проходить хімічна реакція:



Згідно наведеної реакції та з врахуванням концентрацій та густин вихідних речовин (для 35 % H_2O_2 значення $d = 1,133 \text{ г/см}^3$, а для 40 % HBr – $d = 1,377 \text{ г/см}^3$ [185]) проведено теоретичний розрахунок вмісту Br_2 в HBr , утвореного у цих розчинах (рис. 3.6), та виявлено, що в сумішах з концентрацією H_2O_2 понад 22,5 об.% розчини Br_2 – HBr не утворюються, а існує лише вільний бром.

За даними [178] встановлено вплив концентрації H_2O_2 на швидкість ХДП і якість полірованої поверхні CdTe . При збільшенні вмісту H_2O_2 від 2 до

10 об. % відбувається зростання швидкості розчинення CdTe, а максимальна швидкість ХДП спостерігається при вмісті 10 об. % H_2O_2 в HBr [178]. Можливо це пояснюється тим, що при такому співвідношенні вихідних компонентів виділяється найбільше Br_2 , який розчиняється в надлишку HBr. В розчинах із вмістом (15-25) об. % H_2O_2 в HBr на поверхні CdTe з'являється сіро-чорний наліт, а при збільшенні вмісту H_2O_2 до 50 об.% утворюється чорна блискуча поверхня з сірими та чорними плямами. Це може бути пов'язано з тим, що бром видаляється з розчину та збіднює травильну суміш на активний компонент.

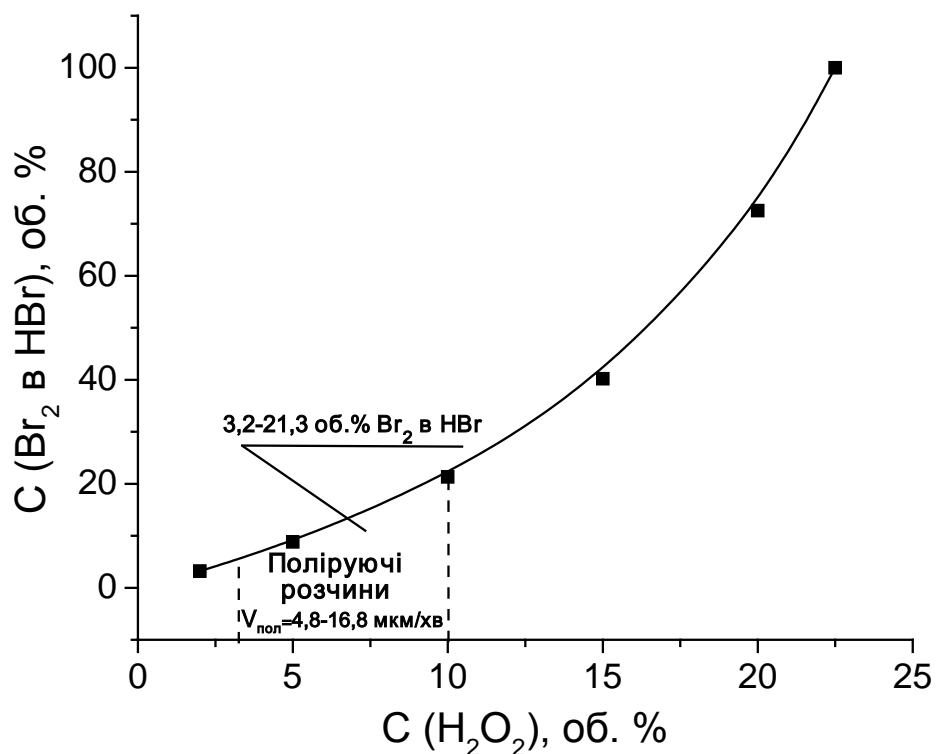


Рис. 3.6. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %), утвореного у розчинах $H_2O_2 - HBr$ ($T = 291\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$).

Встановлено [178], що полірувальні травники формуються в сумішах з невеликим вмістом H_2O_2 (2-10 об. %) в HBr, які відповідають за розрахунком розчинам складу 3,2-21,3 об.% Br_2 в HBr. Швидкість ХДП CdTe при цьому знаходиться в межах 4,8-16,8 мкм/хв, а процес розчинення лімітується переважанням дифузійних стадій. Автори рекомендують проводити промивку полірованих пластин після ХДП за такою технологічною схемою: **1 хв 0,01 M $Na_2S_2O_3$ + 1 хв H_2O + 2 хв H_2O + 1 хв H_2O .**

Система $K_2Cr_2O_7-HBr$. Калій дихромат – досить сильний окисник, адже стандартний окисно-відновний потенціал процесу:



становить 1,33 В [171]. У кислому середовищі $K_2Cr_2O_7$ окиснює поверхню напівпровідникових пластин, а бромідна кислота розчиняє продукти окиснення. В таких травильних композиціях можливе утворення Br_2 згідно з рівнянням реакції між компонентами травника:



Відомо, що травильні композиції, до складу яких входять дихромат-іони та HBr , характеризуються невисокими швидкостями розчинення напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ при високій якості полірування поверхні.

З метою вибору концентраційного інтервалу для подальших експериментальних досліджень характеру хімічного розчинення $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ в водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ нами теоретично розраховано (рис 3.7) вміст Br_2 в HBr згідно рівняння реакції (3.8). При цьому враховано, що концентрації та густини вихідних компонентів наступні: для 10,8 % $K_2Cr_2O_7$ значення $d = 1,065 \text{ г/см}^3$, а для 40 % $HBr - d = 1,377 \text{ г/см}^3$ [185].

Хімічна взаємодія між вихідними компонентами за реакцією (3.8), згідно з використаними у роботі [161] концентраціями, протікає практично повністю, якщо вміст $K_2Cr_2O_7$ у суміші складає 59 об. % (рис 3.7). Згідно з експериментальними дослідженнями авторів [181-184] припускаємо, що травники з невеликим вмістом Br_2 в HBr (8-33 об %), які відповідають за розрахунком розчинам складу 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr , є найбільш перспективними для формування полірованої поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

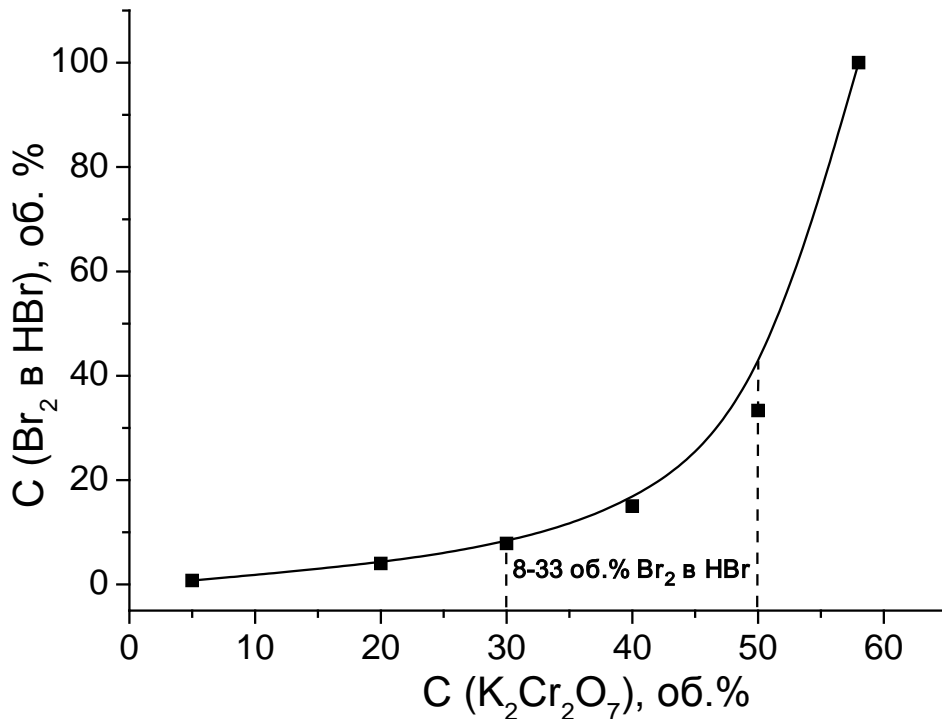


Рис. 3.7. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %), утвореного у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ ($T = 295 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) [161].

Отриманий згідно результатів розрахунків вмісту Br_2 в HBr концентраційний інтервал – (5-60 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr – став основою для дослідження хімічної взаємодії монокристалів $CdTe$ з водними розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$.

3.2.2. Хімічна взаємодія $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$

Дослідження процесу травлення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr$ проводили в концентраційному інтервалі 5-60 об. % водного розчину $K_2Cr_2O_7$ в HBr при $T = 295 K$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 3.8). Варто відзначити, що активним компонентом травника є Br_2 , що утворюється згідно з реакцією (3.8).

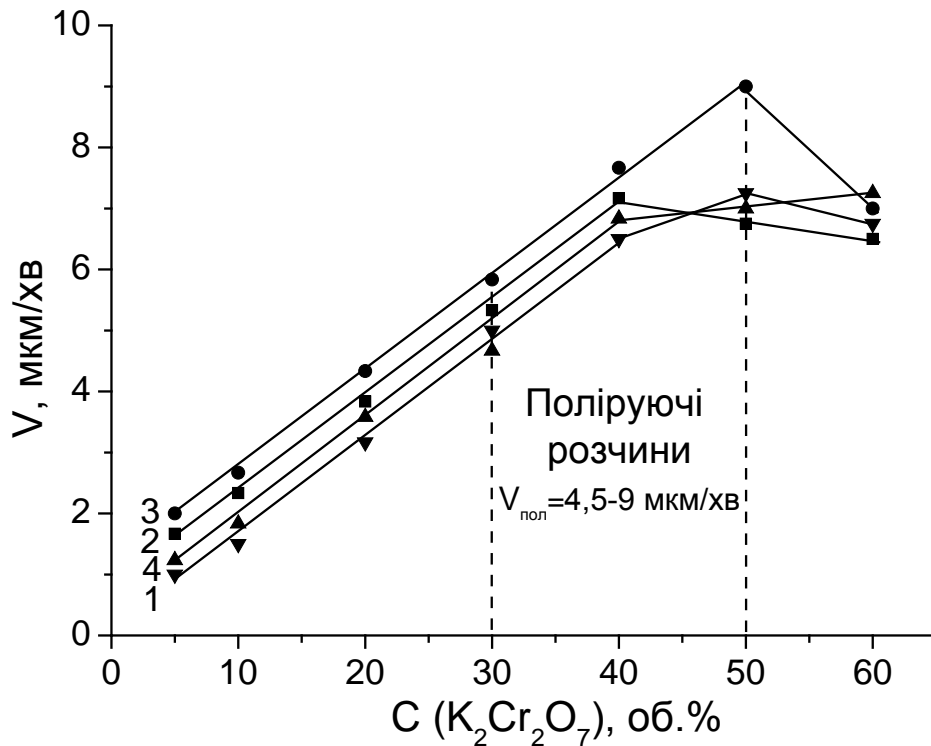


Рис. 3.8. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) та у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ ($T = 295 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

З рис. 3.8. видно, що концентраційні залежності швидкості розчинення всіх монокристалів однотипні та, ймовірно, визначаються швидкостями розчинення телурової підгратки. При збільшенні об'ємного вмісту $K_2Cr_2O_7$ в травнику від 5 до 50 об. % відбувається збільшення швидкості ХДП досліджуваних зразків в межах: 1-7,3 мкм/хв для CdTe; 1,1-7 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$; 1,7-6,8 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 2-9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. Швидкість ХДП CdTe є меншою, ніж твердих розчинів на його основі, та зростає в ряду:



В інтервалі концентрацій 5-20 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr поверхня вказаних напівпровідників місцями вкрита світло-сірою плівкою, а при зростанні в розчині концентрації окисника в межах 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr, що відповідає за розрахунком розчинам із вмістом 7,8-33 об. % Br_2 в HBr, формуються полірувальні розчини, поверхня протравлених монокристалів в

яких полірована і має дзеркальний блиск. Подальше збільшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ у травильних сумішах сприяє зменшенню швидкості розчинення зразків до 7,3 мкм/хв для $CdTe$, 6,8 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, 7 мкм/хв. для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ а також зростання до 9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, причому якість поверхні у всіх випадках значно погіршується. Якщо збільшувати концентрацію окисника і надалі, то це призводить до суттєвого зменшення швидкості травлення – до 1,5-2,5 мкм/хв, а поверхня кристалів стає матовою з утворенням темно-сірого нальоту. Очевидно, це пов'язано із припиненням виділення Br_2 (в розчині складу 59 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr) і забрудненням поверхні малорозчинними продуктами взаємодії складових компонентів травника та непрореагованим дихроматом калію.

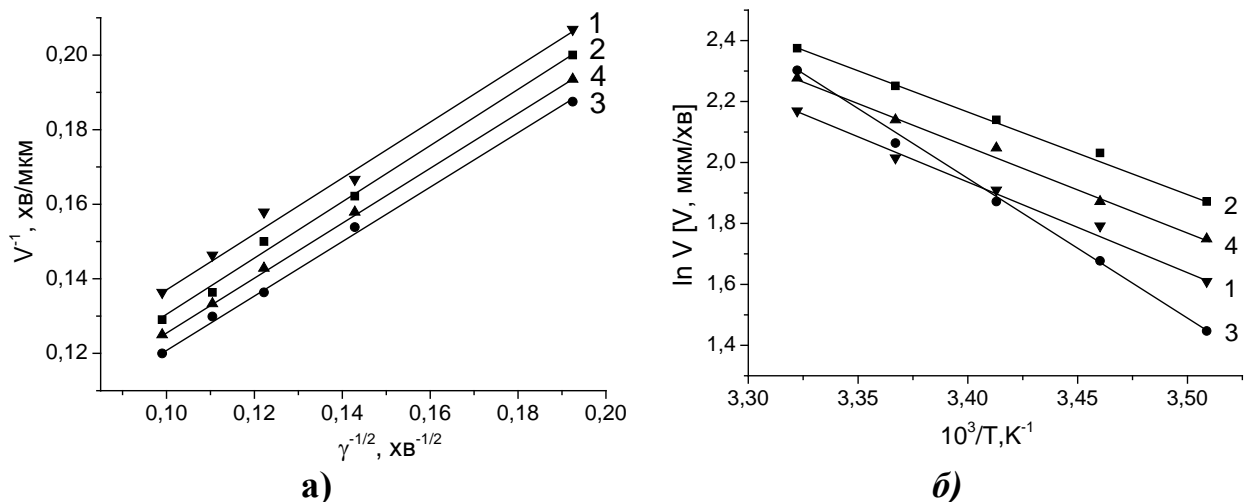


Рис. 3.9. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) $CdTe$ (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від швидкості обертання диску ($T = 294 K$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ – 60 HBr .

Для встановлення лімітуючих стадій процесу хімічного розчинення досліджуваних монокристалів в бромвиділяючих травниках $K_2Cr_2O_7 - HBr$ нами вивчено залежності швидкості їх розчинення від швидкості обертання диску і температури травника в розчині складу (об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ + 60 HBr та побудовано відповідні графічні залежності у координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (рис. 3.9а) та $\ln v - 1/T$ (рис. 3.9б). Експериментально встановлено, що процес розчинення

CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ у полірувальних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ проходить за однотипним механізмом і лімітується дифузійними стадіями, оскільки відповідні прямі залежності швидкості ХДП від інтенсивності перемішування ($\gamma = 27-110 \text{ хв}^{-1}$) при $T = 295\text{K}$ екстраполюються в початок координат (рис. 3.9а).

З наведених температурних залежностей швидкості травлення (рис. 3.9б) в інтервалі $T = 285-301 \text{ K}$ (при $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) розраховано величини уявної енергії активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 3.1.) Як видно з табл. 3.1, розраховані значення E_a процесу ХДП монокристалів CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ знаходяться в інтервалі 21,9-24 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що вказує на лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями. Розчинення $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ в цьому ж травнику проходить за змішаним (дифузійно-кінетичним) механізмом з переважанням дифузійних стадій, оскільки, згідно класифікації лімітуючих стадій процесу хімічного травлення [46], значення E_a близькі до 40 кДж/моль.

Таблиця 3.1

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині, що містить (об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ - 60 HBr.

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	24	11,7	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	21,9	11,1	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	37,4	17,2	змішаний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	23,6	11,6	дифузійний

При виборі полірувальних травильних композицій для ХДП поверхні монокристалів важливою передумовою є дослідження впливу зберігання (“старіння”) розчинів. З цією метою нами досліджено вплив часу зберігання полірувального розчину складу (об.%): (40 $K_2Cr_2O_7$ + 60 HBr) на швидкість травлення досліджуваних напівпровідників та його полірувальну здатність.

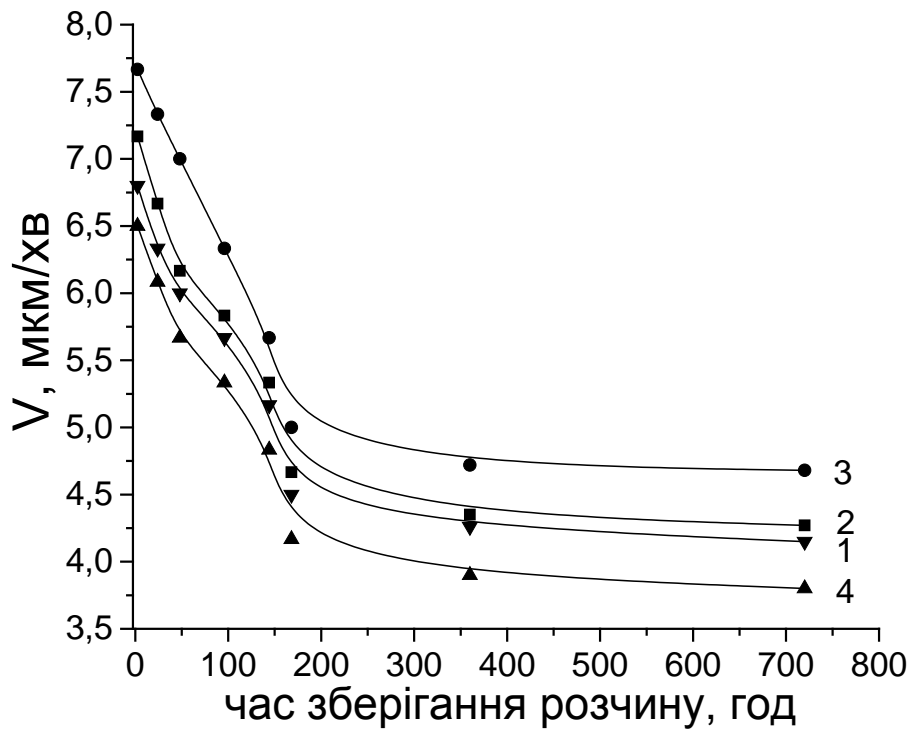


Рис. 3.10. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від часу витримки розчину складу (в об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ – 60 HBr.

Встановлено (рис. 3.10), що швидкості розчинення всіх матеріалів пропорційно спадають на 0,3-0,5 мкм/день і через 7 днів із 6,5-7,7 мкм/хв зменшуються до 4,2-5 мкм/хв. Це, ймовірно, пов'язано із поступовим видаленням броміду з травника. Проте далі протягом тривалого часу (до 31 дня) $V_{пол}$ майже не зменшується, оскільки не змінюється і концентрація броміду. Варто зауважити, що полірувальні властивості розчину зберігаються впродовж досліджуваного часу, а на поверхні зразків не утворюються плівки та осадки. Це свідчить про перспективність використання полірувального розчину протягом досить тривалого часу після приготування (до 720 год).

Таким чином, на основі теоретичних розрахунків і порівняння їх з даними експериментальних досліджень можна дійти висновку, що при взаємодії бромідної кислоти з різними окисниками (HNO_3 , H_2O_2 або $K_2Cr_2O_7$) суттєву роль відіграє природа цих окисників. Це і призводить до утворення полірувальних травильних композицій із різними швидкостями ХДП поверхні CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ внаслідок виділення різної

кількості бромиду та розчинення його в надлишку HBr з утворенням травників подібних за складом та властивостями до розчинів системи $\text{Br}_2\text{-HBr}$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Взаємодія окисників (HNO_3 , H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) з водними розчинами HBr

№ п/п	Склад полірувальних розчинів (об. %)	Розрахований вміст утвореного Br_2 в HBr , (об. %)	$V_{\text{ХДП}}$, мкм/хв
1	(5-12) HNO_3 в HBr	14,4-84,2	25-38
2	(2-10) H_2O_2 в HBr	3,2-21,3	4,8-16,8
3	(30-50) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr	7,8-33	4,5-9

Експериментально підтверджено вплив природи галогенідної кислоти на характер фізико-хімічної взаємодії досліджуваних матеріалів з розчинами систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNaI}$ та виявлено, що порівняно з травниками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HCl}$ розчини системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ володіють значно кращими полірувальними властивостями.

Висновки до розділу 3

Результати експериментальних досліджень, які представлені в цьому розділі, опубліковано в [186-189].

Виявлено, що в травильних розчинах на основі галогенгідридних кислот (HCl , HBr), на характер їх взаємодії з окисниками суттєво впливає природа цих окисників (HNO_3 , H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Теоретичними розрахунками обґрунтовано, що внаслідок взаємодії між вихідними компонентами утворюється різна кількість Br_2 (Cl_2), які виступають активними компонентами цих травників, що призводить до формування полірувальних розчинів з різними швидкостями ХДП поверхні CdTe .

У відтворюваних гідродинамічних умовах із використанням методики диску, що обертається, вперше встановлено основні закономірності фізико-

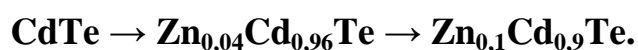
хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ з розчинами систем $K_2Cr_2O_7 - HCl$ та $K_2Cr_2O_7 - HBr$.

Побудовано концентраційні залежності швидкості ХДП монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ у розчинах $K_2Cr_2O_7 - HCl$ в інтервалі 20-70 об. % водного розчину $K_2Cr_2O_7$ в HCl і показано, що $V_{ХДП}$ при цьому зростає в межах 2-9,5 мкм/хв.

За даними вимірювання електродних потенціалів саморозчинення досліджуваних матеріалів у розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HCl$ проведено аналіз процесів, які відбуваються на границі розділу “монокристал – травильний розчин” та виявлено, що травильні композиції, придатні для хімічного полірування поверхні напівпровідників, формуються при вмісті 25-45 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HCl, при цьому спостерігаються невеликі швидкості хімічного розчинення (2,5-6 мкм/хв).

Вперше встановлено основні закономірності процесу хімічного розчинення монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ у розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$. Побудовано концентраційні залежності швидкості ХДП та показано, що збільшення у травнику вмісту $K_2Cr_2O_7$ від 30 до 50 об. % (за розрахунками відповідає розчинам із вмістом 7,8-33 об.% Br_2 в HBr), призводить до зростання швидкості їх розчинення в межах (4,5-9 мкм/хв) та формування полірованої поверхні з дзеркальним блиском.

Встановлено, що кінетичні закономірності розчинення CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ залежать від їх хімічного складу та природи зв'язків. Виявлено, що спостерігається тенденція збільшення швидкості ХДП та покращення якості полірованої поверхні із зростанням вмісту цинку в складі твердих розчинів у ряду:



Із графічних залежностей швидкості хімічного розчинення від швидкості перемішування травильних розчинів та їх температури розраховано величину уявної енергії активації та встановлено, що процес розчинення всіх монокристалів у полірувальних травниках на основі водних розчинів системи

$K_2Cr_2O_7 - HBr$ лімітується стадією дифузії. Показано, що розроблені розчини не втрачають полірувального ефекту протягом тривалого часу (до 31 дня), а швидкість хімічного розчинення зменшується незначно.

З'ясовано вплив природи галогенідної кислоти на характер фізико-хімічної взаємодії досліджуваних матеріалів з розчинами $K_2Cr_2O_7 - HNaI$. Виявлено, що розчини системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ мають значно кращі полірувальні властивості порівняно з розчинами $K_2Cr_2O_7 - HCl$. Встановлено, що суміші із вмістом (30-50 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr з невеликими (4,5-9 мкм/хв) швидкостями розчинення є найбільш перспективними для розробки на їх основі повільних полірувальних травників для монокристалів $CdTe$ і $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$.

РОЗДІЛ 4

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ K₂Cr₂O₇ – HBr – ОРГАНІЧНА КИСЛОТА

4.1. Хімічне розчинення напівпровідників у травильних композиціях

K₂Cr₂O₇ – HBr – органічна кислота

Хімічне розчинення напівпровідників типу A^{IV}B^{VI} супроводжується окисно-відновними реакціями на поверхні монокристалів, в результаті яких з неї видаляються шари матеріалу. Травильні розчини повинні володіти не лише хорошими полірувальними властивостями, але й здатністю реагентів цих розчинів розривати хімічний зв'язок у напівпровідниках та утворювати розчинні сполуки продуктів реакції. Введення органічних кислот до складу травильних композицій дозволяє частково регулювати процес взаємодії K₂Cr₂O₇ і HBr, сприяє розчиненню токсичного Br₂, який виділяється, та переводить в розчинну форму продукти взаємодії. Це значно покращує полірувальні властивості травників внаслідок пригнічення гідролізу продуктів реакції.

Орієнтиром під час вибору органічних кислот і складу травильних композицій можуть бути константи іонізації та розчинність цих кислот у воді, адже все це зумовлює кислотність травника (табл. 4.1). Здатність іонів металів утворювати хелати або внутрішньокмплесні сполуки під час взаємодії з молекулами гідроксикислот пов'язана з наявністю неподілених електронних пар на атомах кисню в –COOH та –OH групах, тобто з основністю та атомністю органічних розчинників. Динамічна в'язкість і густина доповнюють фізико-хімічні властивості розчинів, впливаючи на їх іонну силу, ступінь гідролізу, дисоціацію, швидкість дифузії компонентів та продуктів реакції в процесі хімічного травлення напівпровідників [93].

Таблиця 4.1

Властивості органічних розчинників, які використовуються в складі травильних композицій для обробки поверхні напівпровідників

Органічний розчинник	ОСНОВНІСТЬ	АТОМНІСТЬ	Константи дисоціації, K , (25°C) [171]	Розчинність в 100 гН ₂ О (20°C) [172]	Динамічна в'язкість, η сП(20°C) [190]	Густина, d , г/см ³ (20°C) [192]
Цитратна к-та (C ₆ H ₈ O ₇) – 20%	3	4	$7,45 \cdot 10^{-4}$ (K ₁) $1,7 \cdot 10^{-5}$ (K ₂) $4 \cdot 10^{-7}$ (K ₃)	133	1,740	1,086
Тартратна к-та (C ₄ H ₆ O ₆) – 27%	2	4	$9,12 \cdot 10^{-4}$ (K ₁) $4,27 \cdot 10^{-5}$ (K ₂)	139	1,933 [93]	1,132 [191]
Оксалатна к-та (C ₂ H ₂ O ₄) – 8%	2	2	$5,6 \cdot 10^{-2}$ (K ₁) $5,4 \cdot 10^{-5}$ (K ₂)	10	1,172	1,036
Лактатна к-та (C ₃ H ₆ O ₃) – 80%	1	2	$1,37 \cdot 10^{-4}$	змішується	22,164	1,185
Ацетатна к-та (C ₂ H ₄ O ₂) – 100%	1	1	$1,754 \cdot 10^{-5}$	змішується	1,223	1,048
Етиленгліколь, (C ₂ H ₆ O ₂)	–	2	–	змішується	5,026	1,077
Гліцерин, (C ₃ H ₈ O ₃)	–	3	–	змішується	1420 [193]	1,261

У даному розділі представлені результати досліджень основних закономірностей процесу ХДП монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr – цитратна, K₂Cr₂O₇ – HBr – оксалатна, K₂Cr₂O₇ – HBr – тартратна та K₂Cr₂O₇ – HBr – ацетатна кислоти.

4.1.1. Фізико-хімічна взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr – цитратна кислота (C₆H₈O₇)

Цитратна кислота у складі травильних розчинів використовується як органічний компонент, який сприяє розчиненню вільного бромиду, що виділяється під час взаємодії K₂Cr₂O₇ з бромідною кислотою (рівняння 3.8).

Таким чином, при розведенні травників цитратною кислотою можна контролювати кількість бромиду в дифузійному потоці розчину. До того ж, цитрат-іон виступає лігандом при утворенні комплексних сполук із продуктами взаємодії CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з бромидіючими травильними розчинами. Тому введення цитратної кислоти до складу травильних сумішей сприяє кращому розчиненню монокристалів типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в досліджуваних травниках.

У зв'язку із необхідністю виключити з досліджень ті склади розчинів ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$), які пасивують поверхню, було обрано робочий діапазон: (20-50) об.% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr для підбору оптимального вмісту третього компоненту – 20 % цитратної кислоти. Фізико-хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів на його основі з вказаними травниками досліджували в інтервалі розчинів, обмеженому концентраційним трикутником **ABC** при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 20 : 80 : 0; **B** – 20 : 20 : 60; **C** – 50 : 50 : 0. За результатами проведених експериментальних досліджень з використанням математичного планування експерименту на симплексі при 294 К та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ побудовано діаграми “*склад розчину – швидкість розчинення*” та виявлено області з полірувальними (область I), неполірувальними (область II) та селективними (область III) розчинами по відношенню до досліджуваних напівпровідників. На рис. 4.1 представлено концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ у водних розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Видно, що швидкість розчинення досліджуваних монокристалів невелика і знаходиться в межах від 0,5 до 9 мкм/хв. Варто відмітити, що зі збільшенням концентрації дихромату калію (кут **C**) у травильному розчині зростає і швидкість травлення. Так, швидкості ХДП в області поблизу сторони **AC** перебувають в межах 3-7,5 мкм/хв для CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, а щодо $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$, то вони дещо вищі і сягають 4-9 мкм/хв. Це, ймовірно, обумовлено більшою реакційною здатністю **Zn** у порівнянні з **Cd**.

Встановлено, що зі збільшенні вмісту цитратної кислоти у складі травників (поблизу кута **В** – розчини з максимальним вмістом $C_6H_8O_7$) швидкість розчинення всіх монокристалів зменшується до 0,5-1 мкм/хв, що пов'язано з пасивацією поверхні монокристалів через утворення на ній сірого нальоту.

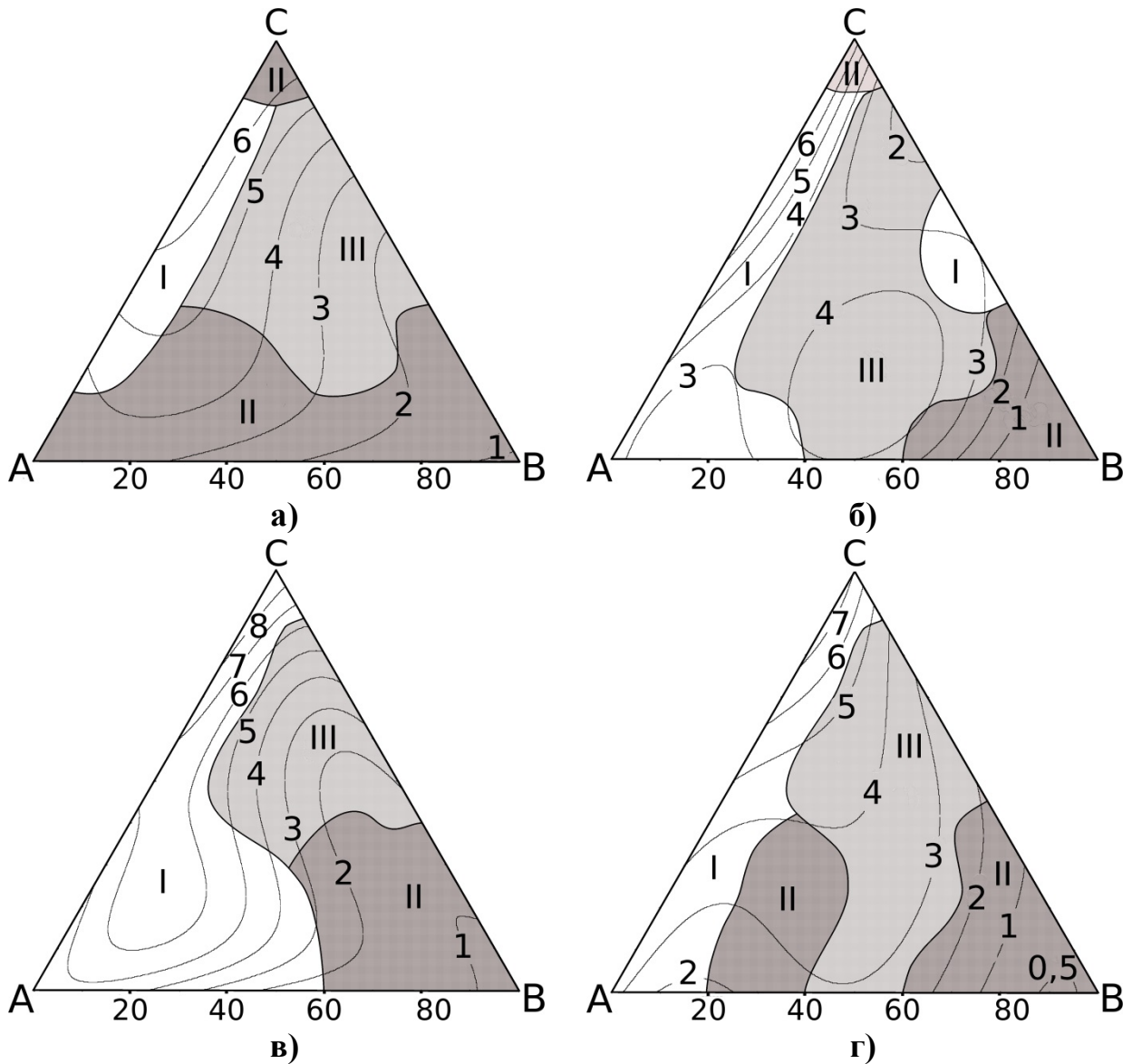


Рис. 4.1. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) $CdTe$ (**а**) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (**б**), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (**в**) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (**г**) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_6H_8O_7$ у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 20:80:0; **В** – 20:20:60; **С** – 50:50:0 (область **І** – полірувальні і **ІІ** – неполірувальні, **ІІІ** – селективні травники).

Таблиця 4.2

Склади полірувальних розчинів системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_6H_8O_7$ для обробки поверхні монокристалів ($T = 293-295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
CdTe	(24-46) $K_2Cr_2O_7$: (54-76) HBr : (0-7) $C_6H_8O_7$	3,8-6,5
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (54-80) HBr : (0-22) $C_6H_8O_7$	2,5-6,8
	(32-39) $K_2Cr_2O_7$: (32-39) HBr : (22-37) $C_6H_8O_7$	2,5-3,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (50-80) HBr : (0-7) $C_6H_8O_7$	4,3-9
	(20-32) $K_2Cr_2O_7$: (42-80) HBr : (0-37) $C_6H_8O_7$	1,8-6,5
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (50-80) HBr : (0-7) $C_6H_8O_7$	3,7-7,2

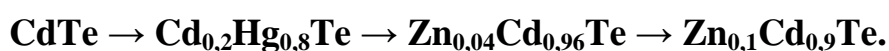
Склади травників та режими для формування полірованої поверхні монокристалів у розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_6H_8O_7$ представлено в табл. 4.2. Варто відзначити, що це суміші з невеликим вмістом цитратної кислоти. Збільшення вмісту $C_6H_8O_7$ (від 32 до 54 об. %) призводить до зменшення швидкості ХДП до 1,5-2,5 мкм/хв та сприяє утворенню на полірованій поверхні круглих ямок травлення (відповідні склади наведено в табл. 4.3). Це, можливо, пов'язано із неоднаковою швидкістю розчинення монокристалів у різних кристалографічних напрямках.

Таблиця 4.3

Склади селективних травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_6H_8O_7$ для монокристалів ($T = 293-295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
CdTe	(24-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-54) HBr : (7-37) $C_6H_8O_7$	1,6-5,3
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (39-61) HBr : (7-37) $C_6H_8O_7$	1,8-4,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(32-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-54) HBr : (7-37) $C_6H_8O_7$	1,7-6
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-32) $K_2Cr_2O_7$: (39-54) HBr : (22-37) $C_6H_8O_7$	2,5-3,7
	(32-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-54) HBr : (7-37) $C_6H_8O_7$	2-5,1

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що при збільшенні вмісту цитратної кислоти в розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_6H_8O_7$ швидкість хімічного розчинення $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ зменшується від 7 до 0,4 мкм/хв, $CdTe$ – від 7,3 до 0,8 мкм/хв, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ – від 7,5 до 0,6 мкм/хв та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ – від 9 до 0,7 мкм/хв, а якість полірованої поверхні погіршується. Виявлено вплив природи твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ на швидкість і характер їх хімічного розчинення. Показано, що спостерігається збільшення швидкості ХДП та областей полірувальних травильних композицій в ряду:



Встановлено, що розчини з невеликим вмістом $C_6H_8O_7$ (0-7 об. %) є найперспективнішими для формування на їх основі повільних полірувальних травників для ХДП поверхні монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

4.1.2. Хімічне розчинення $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ травильними композиціями $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ оксалатна кислота ($C_2H_2O_4$)

На характер та швидкість хімічного розчинення напівпровідників впливає не лише хімічна взаємодія активних компонентів травильних композицій з монокристалами, але й розчинення продуктів цієї взаємодії, оскільки це допомагає уникати пасивації полірованої поверхні. Використання 9 % розчину оксалатної кислоти обумовлено її більшою константою іонізації в порівнянні з розчином цитратної кислоти [171] та кращою розчинністю оксалатів Cd , Zn і Hg [194].

З метою встановлення ролі оксалатної кислоти в процесі хімічного полірування та створення нових травильних сумішей було досліджено концентраційну залежність швидкості ХДП та основні кінетичні закономірності процесу розчинення $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ оксалатна кислота. На основі отриманих даних, за допомогою математичного планування експерименту на симплексі [163, 167] побудовано діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” при $T = 294 K$ і швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ та встановлено межі полірувальних (область I), неполірувальних (область II) та селективних (область III) розчинів (рис. 4.2).

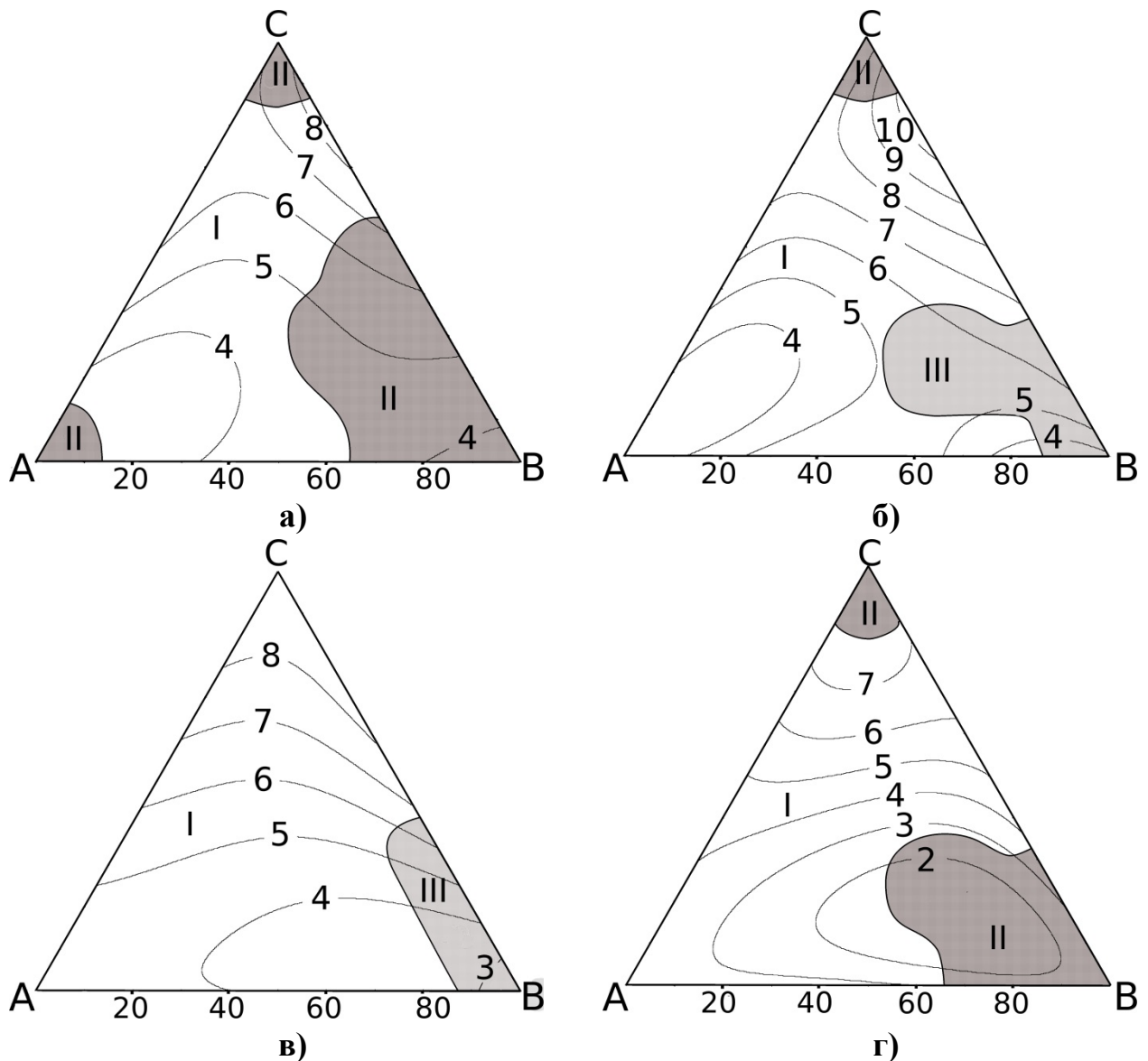


Рис. 4.2. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – неполірувальні, III – селективні травники).

Аналізуючи отримані результати, можна відмітити такі закономірності впливу вмісту компонентів травника на швидкість розчинення. Для всіх монокристалів швидкість травлення зростає при збільшенні вмісту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в складі травильної композиції (сторона AC). Це, ймовірно, обумовлено виділенням більшої кількості бромиду, який в досліджуваному інтервалі утворює розчини, що містять 17,5-33 об.% Br_2 в HBr (рис. 3.7). Максимальні швидкості

розчинення: 8,3 мкм/хв для CdTe, 10,3 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, 9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та 7 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ спостерігаються в сумішах розведених невеликою кількістю $C_2H_2O_4$ (до 15 об.%). Насичення травильних композицій оксалатною кислотою та зменшення концентрації $K_2Cr_2O_7$ сприяє зменшенню швидкості взаємодії активних компонентів травника з монокристалом. Травильні розчини, максимально насичені $C_2H_2O_4$ та з мінімальним вмістом HBr, характеризуються найменшими швидкостями ХДП (2,8-3,5 мкм/хв).

Як видно з рис. 4.2, більшу частину досліджуваного інтервалу займають полірувальні травники (область I), у яких швидкості ХДП становлять: для CdTe – 3,5-8,3 мкм/хв, для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ – 3,7-10,3 мкм/хв, для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ – 3,3-9 мкм/хв та для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ – 1,8-7,5 мкм/хв. Встановлено, що збагачені на оксалатну кислоту розчини (45-60 об.% $C_2H_2O_4$) формують на полірованій поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ круглі ямки травлення (область III), що, можливо, обумовлено тим, що іони цинку легше утворюють з нею комплексні сполуки ніж іони кадмію. Розміри областей селективних травників для $Zn_xCd_{1-x}Te$ в системі $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ майже однакові та займають $\approx 20\%$ від усього досліджуваного концентраційного інтервалу (область III на рис. 4.2). Відповідні склади травильних розчинів та режими селективного травлення поверхні кристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведені в табл.4.4.

З представлених на рис 4.2 діаграм видно, що хід ізоліній швидкостей розчинення CdTe та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ подібний – це свідчить про однотипний механізм їх хімічної взаємодії з компонентами травників. При цьому видно, що розчинення $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ відбувається повільніше ніж $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та CdTe.

Таблиця 4.4

Склади селективних травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ для монокристалів ($T = 293-295\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-32) $K_2Cr_2O_7$: (20-46) HBr : (22-60) $C_2H_2O_4$	3,8-6,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-32) $K_2Cr_2O_7$: (20-32) HBr : (37-60) $C_2H_2O_4$	2,8-6,2

Автори [195] пов'язують це з тим, що невеликий вміст цинку (до 4 %) в складі $Zn_xCd_{1-x}Te$ може викликати розупорядкованість кристалічної ґратки, а це призводить до незначного підвищення швидкості розчинення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ у порівнянні з $CdTe$. Збільшення вмісту цинку до 20 % спричиняє стабілізацію твердого розчину, і через це швидкість його ХДП зменшується.

Для полірувального травника, що містить (об.%): $(35 K_2Cr_2O_7 + 50 HBr + 15 C_2H_2O_4)$ побудовано залежності швидкості розчинення (v) $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ від швидкості перемішування розчину (γ) у координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ рис 4.3 а та від температури в координатах

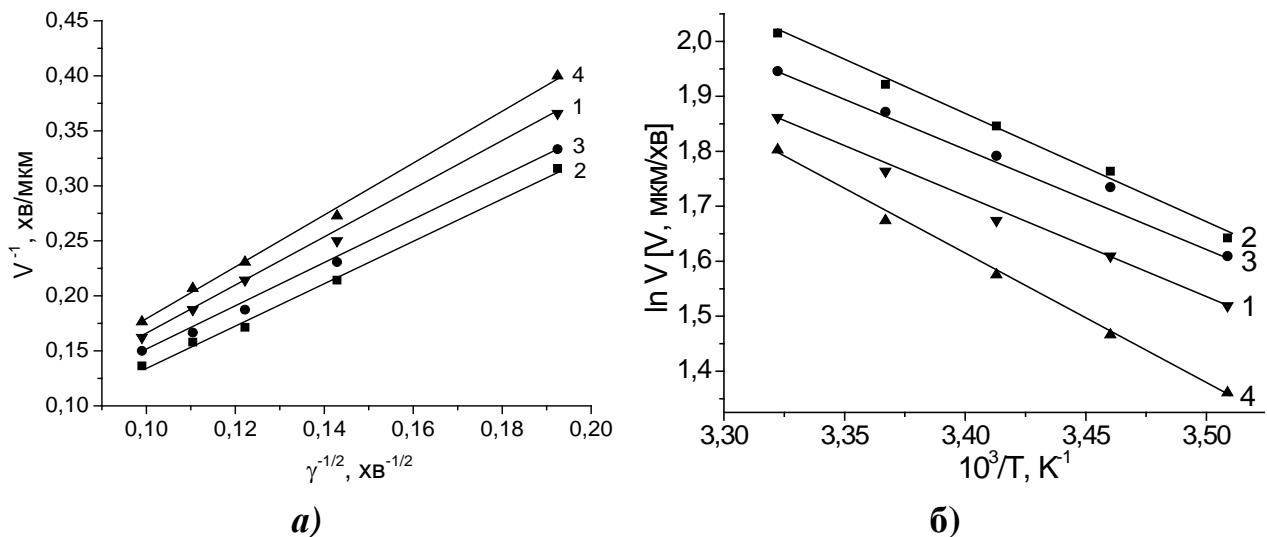


Рис. 4.3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) $CdTe$ (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від швидкості обертання диску ($T = 294 K$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об.%): $35 K_2Cr_2O_7 + 50 HBr + 15 C_2H_2O_4$.

$\ln v - 1/T$ рис 4.3 б. Побудова таких кривих дозволяє встановити характер процесів, які відбуваються при розчиненні напівпровідників, і виявити, яка стадія (дифузійна чи кінетична) є лімітуючою та обмежує швидкість перебігу гетерогенного процесу розчинення.

Із рис 4.3 а видно, що процес розчинення досліджуваних монокристалів протікає за дифузійним механізмом, оскільки відповідні залежності швидкості ХДП від інтенсивності перемішування ($\gamma = 27-110 \text{ хв}^{-1}$) при $T = 295K$ екстраполюються в початок координат. З результатів досліджень залежності

швидкості розчинення напівпровідників від температури розчину (рис 4.3 б) в інтервалі $T = 285-301$ К (при $\gamma = 82$ хв⁻¹) розраховано значення уявної енергії активації CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ (E_a) та логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу(об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 $C_2H_2O_4$.

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	15	7,8	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	16,1	8,5	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	14,5	7,7	дифузійний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	19,5	9,6	дифузійний

Як видно з табл. 4.5, розраховані значення E_a процесу розчинення всіх монокристалів перебувають в межах 14,5-19,5 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що згідно прийнятій класифікації лімітуючих стадій процесу ХДП [93] також свідчить про лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями.

Таблиця 4.6

Склади полірувальних розчинів системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ для монокристалів ($T = 293-295$ К, $\gamma = 82$ хв⁻¹)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{пол}$, мкм/хв
CdTe	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (46-76) HBr : (0-37) $C_2H_2O_4$	3,5-8,3
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-52) $C_2H_2O_4$	3,7-10,3
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-52) $C_2H_2O_4$	3,3-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-37) $C_2H_2O_4$	1,8-7,5

За результатами експериментальних досліджень оптимізовано складі полірувальних травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ та розроблено режими ХДП для формування полірованої поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ зі швидкістю 1,8-10,3 мкм/хв (табл. 4.6).

4.1.3. Хімічне взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr – тартратна кислота (C₄H₆O₆)

Одним з найбільш ефективних комплексоутворювачів у складі травильних композицій є тартратна кислота. Додавання C₄H₆O₆ призводить до підвищення в'язкості розчинів, що сприяє зменшенню загальної швидкості реакції, а її досить високі значення констант іонізації ($K = 9,12 \cdot 10^{-4}$ та $4,27 \cdot 10^{-5}$, відповідно [171]) сприяє більшій розчинності продуктів реакції, які утворюються внаслідок хімічного розчинення, та перешкоджає їх осадженню на поверхні монокристалів. Крім того, використання розчину тартратної кислоти у складі травильних композицій обумовлено її більшою густиною і в'язкістю (1,933 сП та 1,132 г/см³ (табл.4.1) у порівнянні з розчином оксалатної кислоти.

Концентраційну залежність швидкості ХДП, а також основні закономірності хімічної взаємодії CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te з травниками, розведеними тартратною кислотою, досліджено з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі. Експериментальні дослідження проводили з використанням 27 % розчину C₄H₆O₆ в концентраційному інтервалі при співвідношенні компонентів K₂Cr₂O₇ : HBr : C₄H₆O₆ у вершинах трикутника ABC відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0. На рис. 4.4 показано концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te у водних розчинах вказаної системи. В результаті дослідження виявлено області з полірувальними (область I) та неполірувальними розчинами (область II) по відношенню до поверхні досліджуваних напівпровідників.

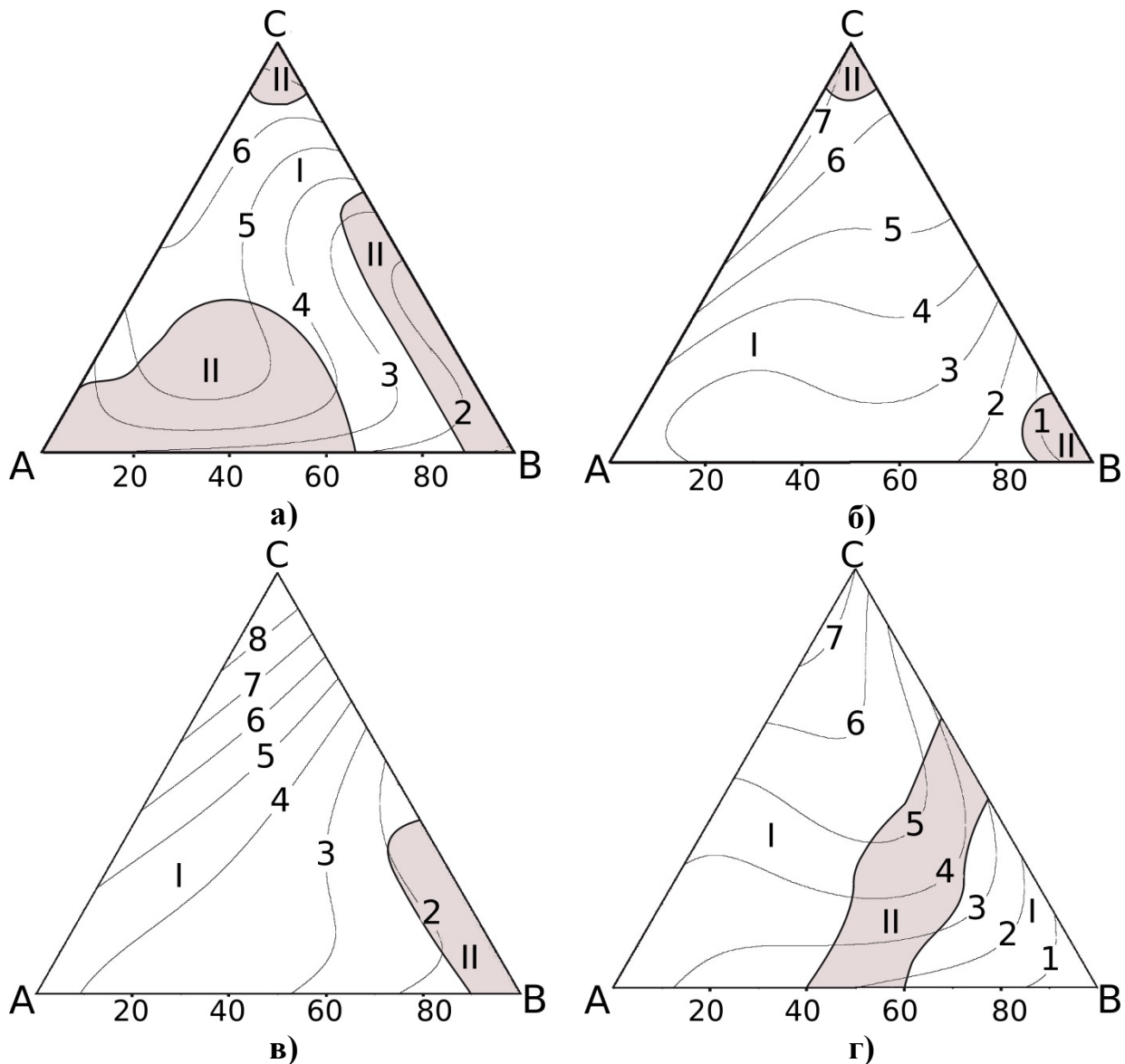


Рис. 4.4. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б) та $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – не полірувальні травники).

Аналізуючи отримані результати варто відмітити, що полірувальні області травників для CdTe займають майже половину досліджуваного інтервалу, а для $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ – близько 80 %. Максимальна швидкість розчинення спостерігається в розчинах, збагачених на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кут С), а мінімальна відповідає сумішам, які насичені тартратною

кислотою (кут **V** діаграми). Видно, що швидкість ХДП всіх монокристалів зменшується при збільшенні вмісту $C_4H_6O_6$ у складі травників. Причиною може бути не лише гарна хелатуюча здатність тартратної кислоти, але й зростання в'язкості травильних композицій. Адже збільшення в'язкості розчинів частково гальмує процес взаємодії реагентів, що в свою чергу проявляється у зменшенні загальної швидкості хімічного розчинення напівпровідників. При цьому швидкість ХДП змінюється в межах 7,3-0,6 мкм/хв для CdTe, 7,5-0,7 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, 7,9-1 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та 7,2-0,6 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Отже можна зробити висновок, що з підвищенням вмісту Zn у складі твердого розчину швидкість ХДП зростає, а якість полірованої поверхні покращується.

Таблиця 4.7

Склади полірувальних травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ для монокристалів ($T = 293-295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
CdTe	(32-46) $K_2Cr_2O_7$: (39-54) HBr : (7-22) $C_4H_6O_6$	3,5-6,2
	(24-46) $K_2Cr_2O_7$: (54-76) HBr : (0-7) $C_4H_6O_6$	4,2-6,8
	(20-32) $K_2Cr_2O_7$: (32-46) HBr : (22-52) $C_4H_6O_6$	1,8-4,1
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (24-80) HBr : (0-52) $C_4H_6O_6$	1,3-7,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-52) $C_4H_6O_6$	1,5-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (20-80) HBr : (0-22) $C_4H_6O_6$	2,4-7,2
	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (20-80) HBr : (37-60) $C_4H_6O_6$	0,6-3,7

Виявлено, що під час розчинення у травниках із вмістом $C_4H_6O_6$ понад 52 об.%, на поверхні CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ утворюється тонка біла плівка, яку після висушування зразків можна видалити фільтрувальним папером, при цьому поверхня монокристалів залишається матовою з тьмяним блиском (неполірувальні розчини).

Склади полірувальних травників та режими для формування полірованої поверхні всіх досліджуваних монокристалів у розчинах системи $K_2Cr_2O_7 -$

HBr – C₄H₆O₆ представлені в табл.4.7. В таких сумішах ХДП CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te відбувається з однаковою швидкістю по всіх кристалографічних напрямках, травник рівномірно розчиняє тонкі порушені шари та дозволяє отримати високоякісну поверхню з дзеркальним блиском.

Для встановлення процесів, які протікають при розчиненні цих монокристалів у бромвиділяючих сумішах K₂Cr₂O₇ – HBr – C₄H₆O₆, проведено вивчення кінетичних закономірностей процесу ХДП і побудовано залежності швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ та від температури травника в координатах $\ln v - 1/T$ в полірувальному розчині складу (об.%): (35 K₂Cr₂O₇ + 50 HBr + 15 C₄H₆O₆).

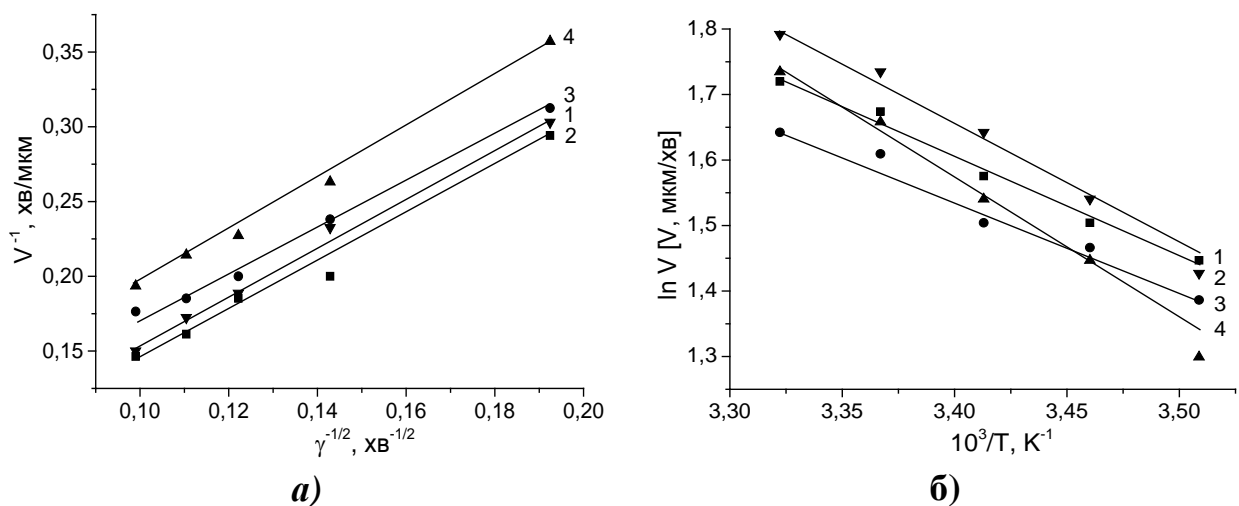


Рис. 4.5. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2), Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (3), Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (4) від швидкості обертання диску (T = 294 K) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об.%): 35 K₂Cr₂O₇ + 50 HBr + 15 C₄H₆O₆.

Як видно з рис. 4.5а, процес розчинення CdTe і твердих розчинів на його основі у полірувальній суміші лімітується стадією дифузії, оскільки відповідні залежності швидкості розчинення від інтенсивності перемішування ($\gamma = 27-110 \text{ хв}^{-1}$) при T = 295 K екстраполюються в початок координат. Видно, що при збільшенні швидкості обертання диску відповідні прямі зміщуються вгору по осі ординат, причому вони є майже паралельними одна одній, що може свідчити про однотипність механізму розчинення цих напівпровідників при вказаній температурі, ймовірно, зумовленого розчиненням телурової підґратки.

Це підтверджується вивченням залежності швидкості розчинення від температури (рис. 4.5б) в інтервалі $T = 285-301$ К (при $\gamma = 82$ хв⁻¹) та розрахунком величини уявної енергії активації (E_a) і логарифма передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 4.8) Видно, що розраховані значення E_a процесу розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ не перевищують 30 кДж/моль, що згідно [93] також свідчить про лімітування процесу розчинення досліджуваних монокристалів дифузійними стадіями.

Таблиця 4.8

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу(об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 $C_4H_6O_6$.

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	16,5	8,4	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	12,8	6,8	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	11,7	6,3	дифузійний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	19,3	9,5	дифузійний

Для отримання полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ необхідно проводити фінішне ХДП розчинами, складу яких наведені в табл.4.7. Розроблені травники представляють значний практичний інтерес, оскільки вони формуються майже у всьому вивченому концентраційному інтервалі, характеризуються невеликими швидкостями хімічного розчинення та високою полірувальною здатністю для досліджуваних монокристалів.

4.1.4. Хіміко-динамічне полірування поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ацетатна кислота (CH_3COOH)

Ацетатна кислота є добрим розчинником багатьох органічних та неорганічних речовин. Крім того, CH_3COOH змішується з водою у будь-яких

співвідношеннях завдяки своїй природі та здатності дисоціювати на іони. Проте систематичних досліджень кінетичних закономірностей процесу хімічного розчинення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$ проведено не було.

Для вивчення процесів хімічного травлення вказаних монокристалів обрано концентраційний інтервал, обмежений трикутником **ABC**, у вершинах якого співвідношення компонентів в травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$ складає відповідно (об. %): **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0. На основі отриманих експериментальних даних, використовуючи математичне планування експерименту на симплексі, побудовано діаграми “*склад розчину – швидкість розчинення*” при $T = 294 \text{ K}$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 4.6). Варто відзначити, що в межах вибраного концентраційного інтервалу є області з полірувальними (область I) та неполірувальними (область II) розчинами по відношенню до поверхні досліджуваних напівпровідників.

З рис. 4.6 видно, що максимальні швидкості розчинення (7-8 мкм/хв) всіх монокристалів спостерігаються у розчинах, збагачених на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (біля кута **C**). Це можна пояснити тим, що при даному співвідношенні вихідних компонентів виділяється найбільша кількість активного компоненту травника – бром, який розчиняється в надлишку HBr та утворює розчини із вмістом (17,5-33) об.% Br_2 в HBr . Поступове введення CH_3COOH до складу травильних сумішей (лінія **CB**) призводить до виділення меншої кількості бром, в результаті чого швидкість розчинення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ зменшується до 1,7-2 мкм/хв. Це, можливо, пов'язано з утворенням тонкої білої плівки з нерозчинних продуктів реакції на поверхні напівпровідників, яка перешкоджає взаємодії травника з досліджуваними монокристалами.

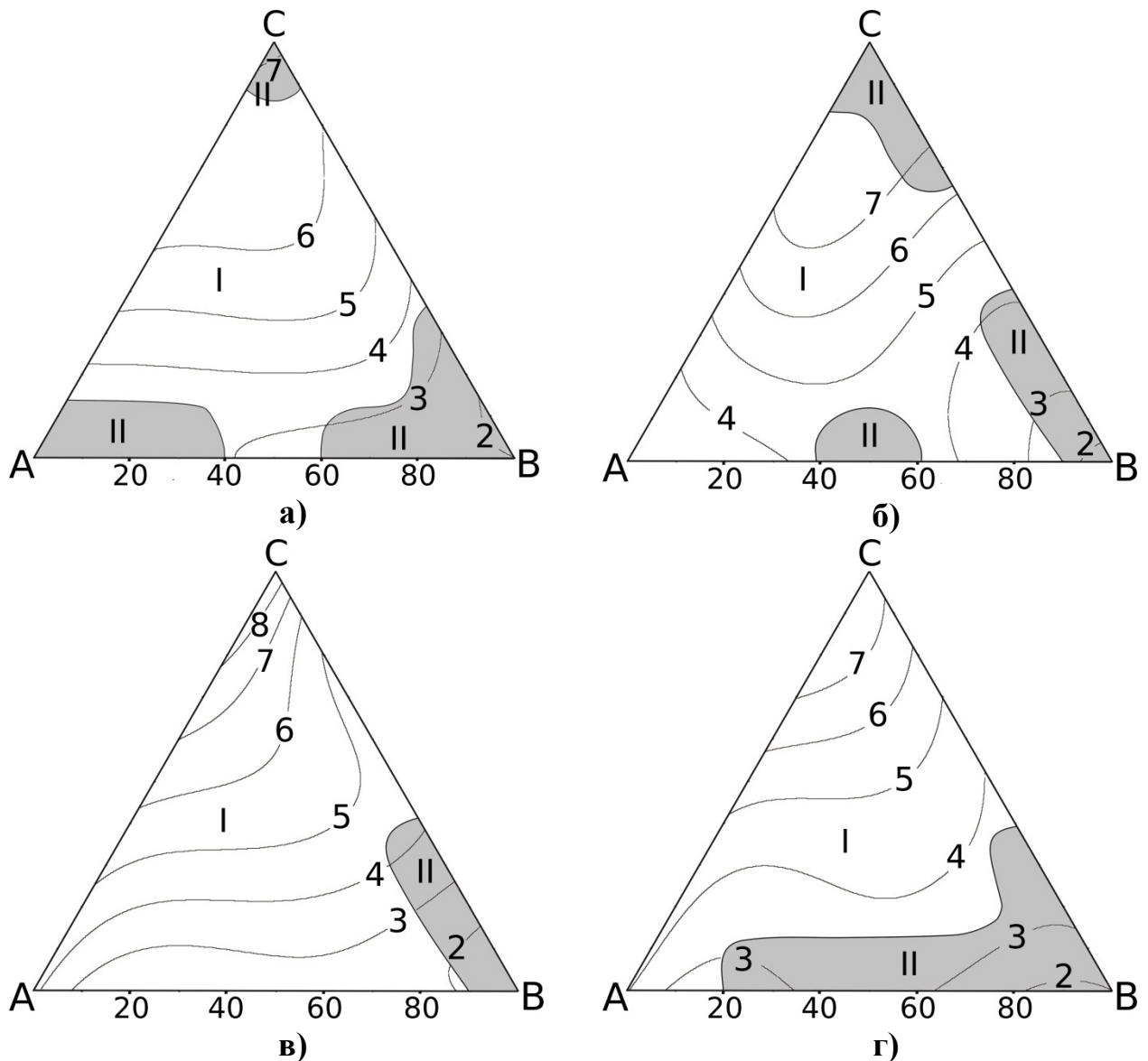


Рис. 4.6. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – не полірувальні травники).

При цьому простежується закономірність зміни швидкості ХДП монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ від складу твердих розчинів: з підвищенням вмісту Zn в твердому розчині у всіх травниках швидкість хімічного розчинення збільшується, а якість полірованої поверхні покращується. Продукти хімічної взаємодії монокристалів з активними компонентами травника добре розчинні у воді та видаляються у процесі міжопераційної промивки. Розташування ізоліній

швидкостей розчинення досліджуваних напівпровідників на всіх діаграмах подібні – це, ймовірно, свідчить про однаковий механізм їх взаємодії з компонентами травників.

Для визначення стадій, якими лімітується процес хімічного розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$, вивчали залежність швидкості ХДП від швидкості обертання диску ($\gamma = 27-110 \text{ хв}^{-1}$) та температури ($T = 285-301 \text{ К}$) в полірувальному розчині (об. %): $35 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50 \text{ HBr} + 15 \text{ CH}_3\text{COOH}$.

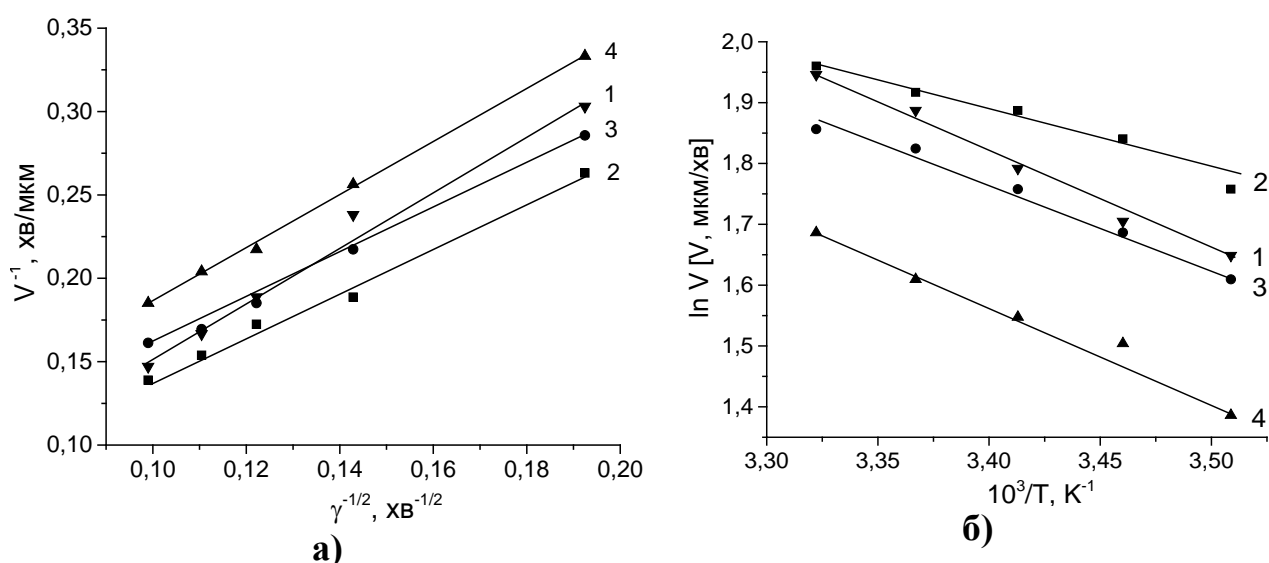


Рис. 4.7. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від швидкості обертання диску ($T = 294 \text{ К}$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об. %):



З рис. 4.7а видно, що відповідні залежності швидкості розчинення від інтенсивності перемішування екстраполюються у початок координат, що свідчить про домінуючий вплив стадії дифузії на загальну швидкість ХДП монокристалів. Зростання швидкості обертання диску зміщує відповідні прямі вгору по осі ординат, причому всі вони (крім CdTe) є майже паралельними одна одній. Це доводить однотипність механізму розчинення досліджуваних напівпровідників при вказаній температурі, що, вірогідно, обумовлено лімітуванням процесу розчиненням аніонної підґратки телура.

Для підтвердження цих припущень додатково досліджено вплив температури на швидкість ХДП та обраховано значення уявної енергії активації процесу хімічного розчинення (E_a) CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ і логарифма передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 4.9). Видно, що розраховані значення E_a для всіх монокристалів перебувають в межах 8,6-13,8 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що згідно прийнятій класифікації лімітуючих стадій процесу хімічного травлення [93] також свідчить про лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями. Підсумовуючи проведені кінетичні дослідження можна стверджувати, що температура та гідродинамічні умови відіграють важливу роль в процесі ХДП напівпровідників і впливають на якість полірованої поверхні.

Таблиця 4.9

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу(об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 CH_3COOH .

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	13,8	7,5	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	8,6	5,4	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	11,3	6,4	дифузійний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	12,6	6,7	дифузійний

За даними експериментальних досліджень встановлено, що для одержання високоякісної полірованої поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$, процес ХДП необхідно проводити в розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$, складу яких представлені у табл. 4.10, в інтервалі температур 293-296 К при швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Варто відзначити, що розроблені повільні полірувальні травники $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ сприяють формуванню високоякісної полірованої поверхні з дзеркальним блиском, а невисокі швидкості розчинення забезпечують рівномірне зняття приповерхневих шарів досліджуваних монокристалів.

Таблиця 4.10

Склади полірувальних розчинів системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ для монокристалів ($T = 293-295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
CdTe	(24-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-76) HBr : (0-37) CH_3COOH	2,8-6,8
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (46-80) HBr : (0-22) CH_3COOH	3,4-7,5
	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-46) HBr : (22-52) CH_3COOH	2,4-4,6
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-52) CH_3COOH	2-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(24-50) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-37) CH_3COOH	3,8-7,2
	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (50-80) HBr : (0-7) CH_3COOH	2,6-7,7

Висновки до розділу 4

Результати експериментальних досліджень, які представлені в цьому розділі, опубліковано в [196-200].

Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, встановлено основні закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ з розчинами систем $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ цитратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ оксалатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ тартратна та $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ацетатна кислота. За результатами експериментальних досліджень, з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі побудовано концентраційні залежності “склад розчину – швидкість розчинення” та визначено концентраційні границі полірувальних, селективних та неполірувальних розчинів.

Вперше встановлено залежність швидкості хімічного розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ від швидкості обертання диску та температури в полірувальних розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ органічна кислота. Виявлено, що збільшення швидкості перемішування травників сприяє зростанню швидкості ХДП, що доводить визначальний вплив гідродинамічних

умов на процес розчинення досліджуваних монокристалів. Розраховано величину уявної енергії активації процесу ($E_a=8,6-19,5$ кДж/моль) та встановлено, що розчинення всіх монокристалів в полірувальних травниках вказаних систем лімітується дифузійними стадіями.

Встановлено вплив природи та вмісту органічної кислоти на швидкість розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$, полірувальні властивості розчинів та якість обробленої поверхні. Виявлено, що введення органічного компонента до складу травників призводить до зменшення швидкості хімічного розчинення матеріалів і спостерігається збільшення концентраційного інтервалу полірувальних травників і покращення їх властивостей при поступовій заміні органічних кислот в ряду:

цитратна → оксалатна → ацетатна → тартратна

Виявлено вплив вмісту цинку в складі твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ на характер їх хімічного розчинення. Показано, що зі збільшенням вмісту Zn швидкість ХДП зростає, межі областей полірувальних розчинів розширюються, а стан полірованої поверхні покращується. Для переважної більшості травильних композицій систем $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ органічна кислота концентраційний інтервал полірувальних розчинів найбільший для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$.

Оптимізовано склади травильних розчинів систем $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ органічна кислота та режими проведення відповідних операцій хімічної обробки $CdTe$ і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

РОЗДІЛ 5

ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te У РОЗЧИНАХ СИСТЕМ K₂Cr₂O₇ – HBr – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ ТА K₂Cr₂O₇ – HBr – ЛАКТАТНА КИСЛОТА

Хімічну обробку тонких плівок, пошарове травлення та фінішне ХДП поверхні напівпровідників зазвичай необхідно проводити дуже повільними травниками, які можна отримати шляхом введення певної кількості модифікатора в'язкості в травильні розчини. Підвищення в'язкості травильного розчину сприяє кращому розчиненню продуктів реакції шляхом утворення добре розчинних комплексних сполук та формуванню гладкої полірованої поверхні. Багатоосновні спирти (наприклад, етиленгліколь, гліцерин) і деякі органічні кислоти (лактатна кислота), завдяки високій в'язкості та малій константі іонізації (табл. 4.1), зменшують швидкість хімічного розчинення напівпровідників, що дуже важливо при полірувальному травленні цих матеріалів. Для вивчення впливу деяких в'язких компонентів на полірувальні властивості травильних композицій на основі розчинів системи K₂Cr₂O₇ – HBr нами проведено дослідження основних закономірностей процесу ХДП поверхні CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te з використанням лактатної кислоти та етиленгліколю, результати яких представлено в даному розділі.

5.1. Взаємодія CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr – лактатна кислота (C₃H₆O₃)

Введення у бромвиділяючі розчини на основі K₂Cr₂O₇ – HBr водного розчину лактатної кислоти, яка має велику в'язкість (22,2 сП, [190]), дозволяє частково контролювати виділення бромиду, який підводиться до поверхні досліджуваних напівпровідників під час ХДП. Крім того, таким чином можна регулювати й швидкість розчинення досліджуваних зразків. Як окисник 40 %

бромідної кислоти використовували 10,8 % водний розчин $K_2Cr_2O_7$, а як комплексоутворювач і модифікатор в'язкості – 80 % лактатну кислоту. Дослідження особливостей хімічного розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ проводили в інтервалі обмеженому трикутником **ABC** (рис. 5.1) при $T = 293\text{ K}$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$.

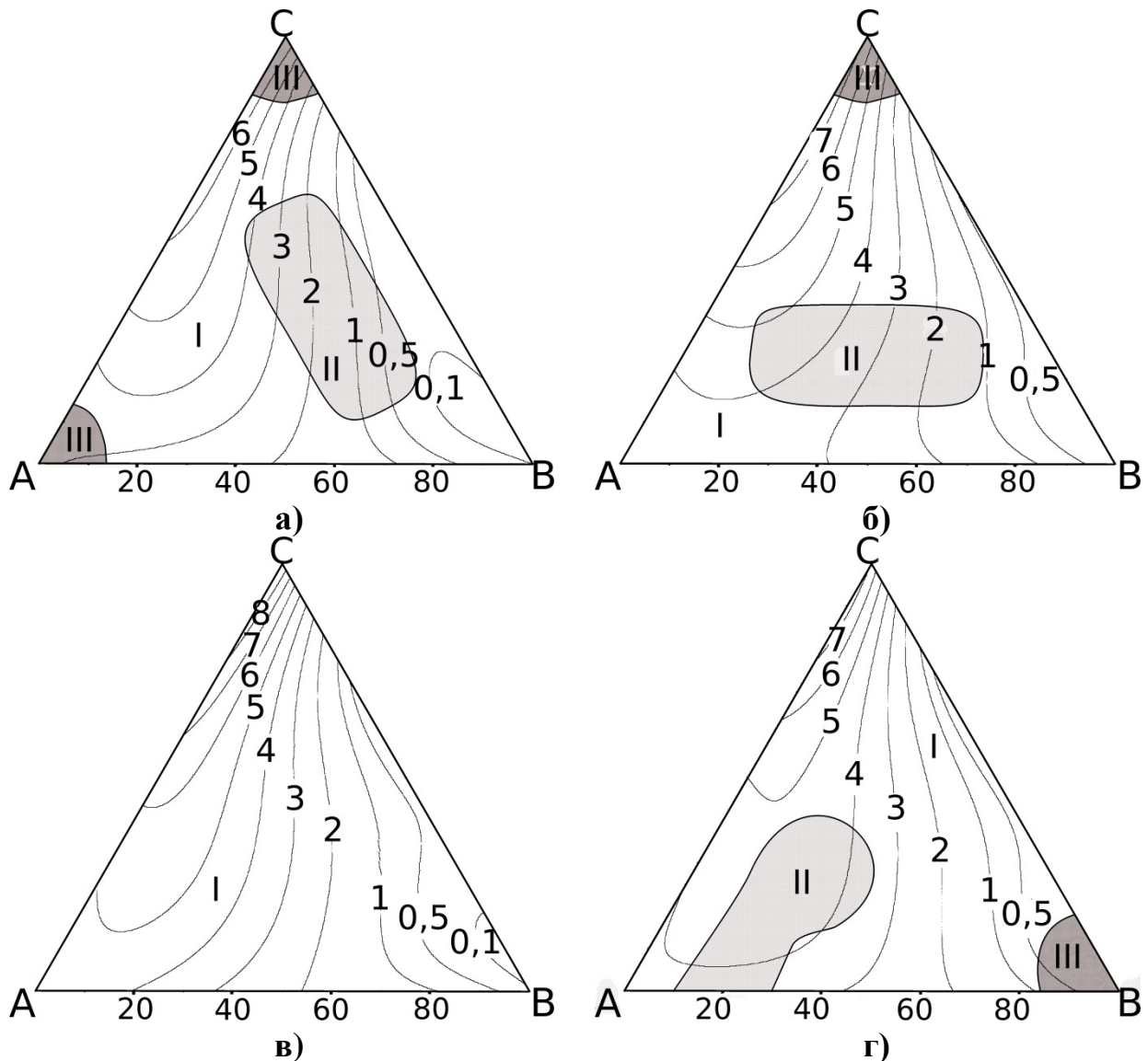
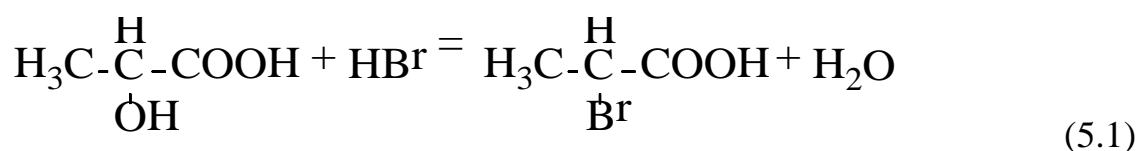


Рис. 5.1. Концентраційні залежності ($T = 293\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) $CdTe$ (а) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0 (область **I** – полірувальні, **II** – полірувальні з одночасним утворенням пасивуючої плівки, **III** – неpolірувальні травники).

Об'ємні співвідношення $K_2Cr_2O_7 : HBr : C_3H_6O_3$ у вершинах **A**, **B**, **C** становлять відповідно: **A** – 20 : 80 : 0; **B** – 20 : 20 : 60; **C** – 50 : 50 : 0. При цьому виявлено області з полірувальними (область I) та неполірувальними (область III) розчинами по відношенню до поверхні досліджуваних напівпровідників. Крім того, виявлено ряд розчинів (область II), у яких після ХДП на поверхні монокристалів $CdTe$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ утворюється тонка пасивуюча плівка білого кольору, яка легко знімається обробкою зразка упродовж 10 с у розчині складу (об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ + 60 HBr , після чого поверхня набуває дзеркального вигляду.

Встановлено (рис. 5.1), що при збільшенні концентрації $K_2Cr_2O_7$ в HBr швидкість розчинення досліджуваних монокристалів зростає та досягає найбільших значень (6,8-8,5 мкм/хв) у розчинах з максимальним вмістом дихромату калію (кут **C** на діаграмі). Суттєве зменшення швидкості травлення (до 0,15 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, до 0,1 мкм/хв для $CdTe$ і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та до 0,05 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$) і покращення якості полірованої поверхні виявлено в розчинах, збагачених лактатною кислотою (поблизу кута **B**, травники з максимальним вмістом $C_3H_6O_3$).

Варто зауважити, що з насиченням травильних композицій органічним компонентом зменшується вміст основних реагентів $K_2Cr_2O_7$ та HBr . Тому зменшення швидкості ХДП може бути обумовлено як збільшенням в'язкості травильного розчину, так і зменшенням вмісту активного компоненту травника. Припускаємо, що у сумішах із вмістом 30-60 об.% $C_3H_6O_3$ можлива хімічна взаємодія між лактатною кислотою та HBr за реакцією:



Утворена α -бромпропанова кислота може легко вступати у взаємодію з вільним Br_2 , який виділяється внаслідок реакції між $K_2Cr_2O_7$ та HBr . Тому низькі швидкості хімічного полірування монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$

(0,1-1 мкм/хв) біля кута **В** досліджуваних діаграм можуть бути пов'язані з суттєвим зменшенням вмісту Vr_2 в HBr у цьому інтервалі розчинів.

Полірувальна дія травника підсилюється зі зростанням в'язкості розчину, що, ймовірно, обумовлено зменшенням швидкості ХДП внаслідок сповільнення видалення продуктів розчинення та доставки свіжих порцій активних компонентів травильних композицій на границю розділу “монокристал – травильний розчин”. Також варто зазначити закономірність зміни швидкості хімічного полірування $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ від складу твердих розчинів: у всіх травниках швидкість ХДП зростає, а якість полірованої поверхні покращується з підвищенням вмісту цинку у твердому розчині. Це, можливо, пов'язано з кращими комплексоутворюючими властивостями лактатної кислоти щодо іонів Zn^{2+} ($K_H=1,38 \cdot 10^{-2}$ [201]) Хід ізоліній травлення та зміна швидкості ХДП свідчать про однотипність механізму розчинення досліджуваних монокристалів у травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, який, ймовірно, обумовлений розчиненням аніонної підґратки телура.

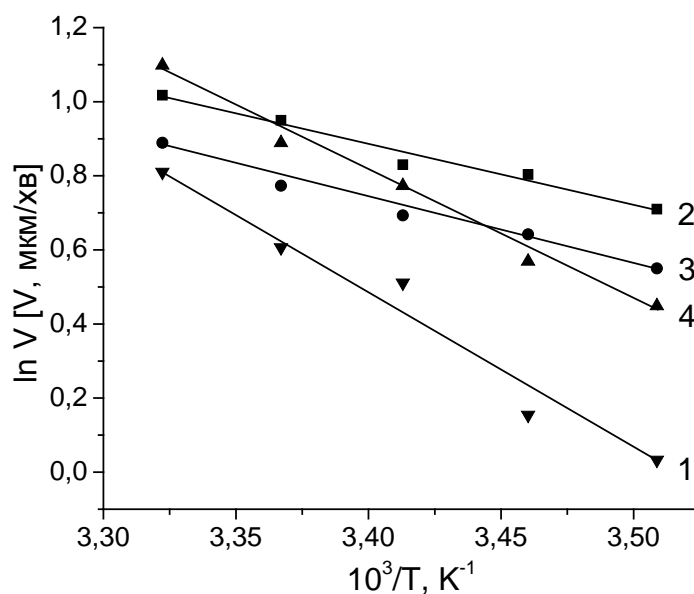


Рис. 5.2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (4) від температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) у розчині, що містить (в об. %): $20 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50 \text{ HBr} + 30 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Для підтвердження цього припущення та з метою встановлення лімітуючих стадій процесу розчинення проведено дослідження кінетичних закономірностей процесу ХДП і побудовано графічні залежності швидкості розчинення (v) від температури травника в координатах $\ln v - 1/T$ у полірувальному розчині складу (об.%): 20 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 30 $C_4H_6O_6$. З наведених температурних залежностей швидкості розчинення (рис. 5.2) в інтервалі $T = 285-301$ К (при $\gamma = 82$ xv^{-1}) розраховано величини уявної енергії активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 5.1.) Як видно з табл. 5.1, розраховані значення E_a процесу розчинення монокристалів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ перебувають в інтервалі 13,6-28,8 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що вказує на лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями. Розчинення $CdTe$ в цьому ж травнику проходить за змішаним дифузійно-кінетичним механізмом з переважанням дифузійних стадій, оскільки значення E_a близькі до 40 кДж/моль.

Розроблені технологічні режими обробки поверхні та оптимізовані склади нових повільних полірувальних травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$, що характеризуються невеликими швидкостями травлення (0,1-9 мкм/хв), наведено в табл. 5.2. Вони можуть бути використані для контрольованого зняття тонких шарів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Таблиця 5.1

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу(об. %): 20 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 30 $C_3H_6O_3$.

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	35,8	15,1	змішаний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	13,6	6,4	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	14,4	6,6	дифузійний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	28,8	12,6	дифузійний

Таблиця 5.2

Склади полірувальних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ для монокристалів
($T = 293-295\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{\text{пол}}$, мкм/хв
CdTe	(24-46) $K_2Cr_2O_7$: (54-76) HBr : (0-7) $C_3H_6O_3$	3,5-6,8
	(20-24) $K_2Cr_2O_7$: (20-76) HBr : (7-60) $C_3H_6O_3$	0,1-2,7
	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (20-46) HBr : (7-60) $C_3H_6O_3$	0,1-3
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (54-80) HBr : (0-7) $C_3H_6O_3$	3,8-7,5
	(20-24) $K_2Cr_2O_7$: (20-80) HBr : (0-60) $C_3H_6O_3$	0,2-3,5
	(32-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-54) HBr : (7-37) $C_3H_6O_3$	0,4-7
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (20-80) HBr : (0-60) $C_3H_6O_3$	0,1-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (50-80) HBr : (0-7) $C_3H_6O_3$	3,6-7
	(20-39) $K_2Cr_2O_7$: (24-54) HBr : (22-52) $C_3H_6O_3$	0,1-3,5
	(32-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-54) HBr : (7-37) $C_3H_6O_3$	0,5-6,5

5.2. Фізико-хімічна взаємодія CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь ($C_2H_6O_2$)

Полірувальні властивості травильних композицій покращуються зі зростанням в'язкості розчину, що обумовлено зменшенням швидкості розчинення поверхні монокристалів внаслідок сповільнення видалення продуктів травлення та швидкості надходження свіжих порцій активних компонентів травників до границі розділу “монокристал – травильний розчин”. Таким модифікатором в'язкості може бути етиленгліколь (ЕГ). Він використовується як комплексоутворювач для покращення розчинення продуктів реакцій, а також для зменшення швидкості травлення, що зумовлено його високою в'язкістю та малою константою іонізації.

5.2.1 Хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ травильними композиціями $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь

Хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ досліджували в інтервалі розчинів, обмеженому концентраційним трикутником ABC (рис. 5.3), у вершинах якого об'ємний вміст $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ EG складає відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0. На рис. 5.3 показані концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ EG. Діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” побудовано з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі [93] при $T = 294 K$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. При цьому виявлено області з полірувальними (область I) та неполірувальними (область II) розчинами по відношенню до поверхні досліджуваних напівпровідників. Видно, що максимальні швидкості розчинення (7-8 мкм/хв) всіх монокристалів спостерігаються у розчинах, збагачених на $K_2Cr_2O_7$ (біля кута C).

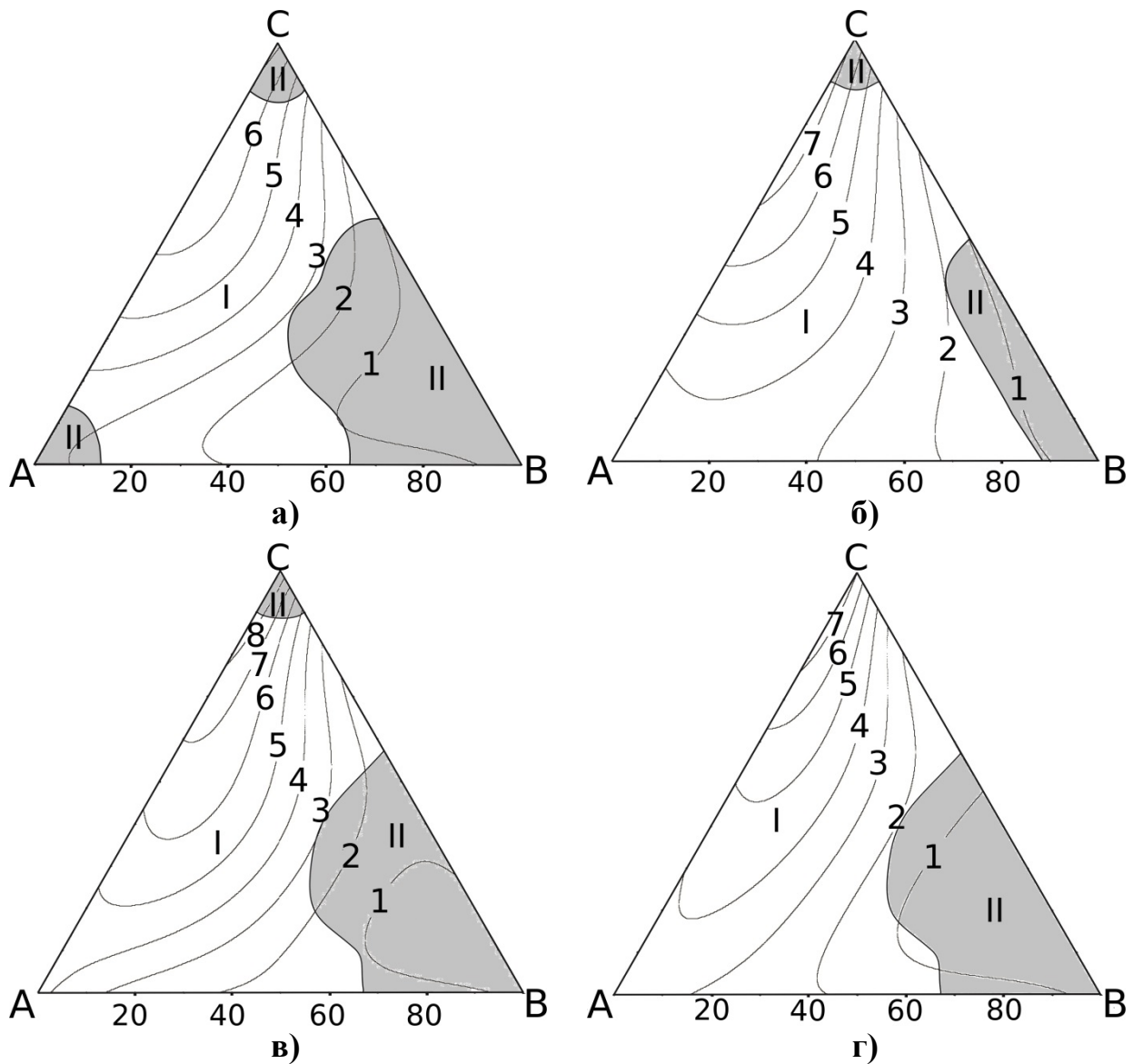


Рис. 5.3. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – етиленгліколь у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – не полірувальні травники).

Введення EG до складу травильної композиції (поблизу кута В – травники з максимальним вмістом органічного компонента) призводить до суттєвого зменшення швидкості травлення – до 0,5-1 мкм/хв. Хід ізоліній швидкостей травлення для всіх зразків є подібним, що свідчить про подібний механізм хімічної взаємодії монокристалів з травниками, що, ймовірно, визначається розчиненням підґратки телуру.

З представленого рисунка видно, що для досліджуваних монокристалів швидкості розчинення невеликі і складають 0,4-9,0 мкм/хв. При цьому швидкість ХДП CdTe менша, ніж твердих розчинів на його основі та становить 0,4-7,3 мкм/хв. З підвищенням вмісту Zn у складі твердого розчину швидкість ХДП зростає, а якість полірованої поверхні покращується. Так, розчинення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ проходить зі швидкістю 0,5-7,5 мкм/хв, а $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ – 0,7-9 мкм/хв. Щодо $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, то швидкість його травлення знаходиться в межах 0,4-7 мкм/хв. Невеликі швидкості ХДП монокристалів сприяють рівномірному розчиненню порушених в результаті попередніх обробок приповерхневих шарів та формуванню гладкої полірованої поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Встановлено, що області полірувальних травників займають більшу частину досліджуваного інтервалу (відповідні склади наведено в табл. 5.3), а швидкості полірування при цьому знаходиться в межах: 1,8-6,7 мкм/хв для CdTe; 1,7-7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, 1,8-7,9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та 1,9-7 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

Таблиця 5.3

Склади полірувальних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ для монокристалів
($T = 293-295$ К, $\gamma = 82$ хв⁻¹)

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{пол}$, мкм/хв
CdTe	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (46-76) HBr : (0-37) EG	1,1-6,8
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) $K_2Cr_2O_7$: (32-80) HBr : (0-37) EG	1,1-7,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (46-80) HBr : (0-37) EG	1,3-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) $K_2Cr_2O_7$: (46-80) HBr : (0-37) EG	0,9-7,3

Для полірувального травника складу (об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 EG побудовано залежності швидкості розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Hg_xTe$ від швидкості обертання диску в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$. Побудова таких кривих дозволяє встановити характер процесів, що протікають при розчиненні напівпровідників, та з'ясувати, яка стадія (дифузійна чи кінетична) є лімітуючою і обмежує швидкість перебігу гетерогенного процесу розчинення.

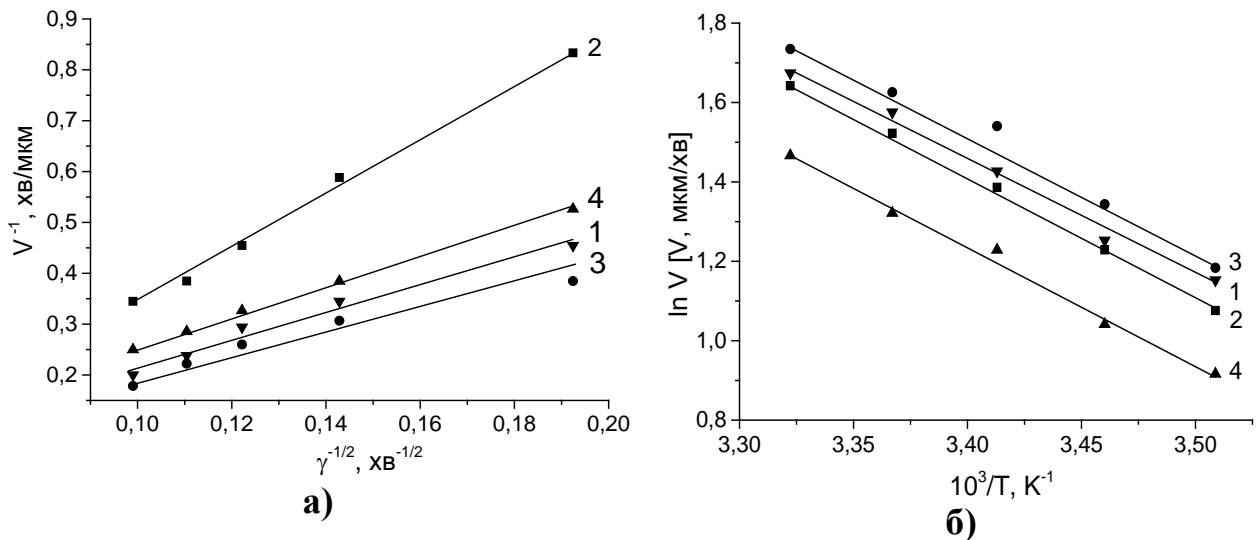


Рис. 5.4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (4) від швидкості обертання диску ($T = 294 \text{ K}$)

(а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об. %):

35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 50 HBr + 15 етиленгліколь.

З рис. 5.4а видно, що процес розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ проходить за однотипним механізмом і лімітується дифузійними стадіями. Оскільки відповідні залежності швидкості розчинення від інтенсивності перемішування ($\gamma = 27\text{-}110 \text{ хв}^{-1}$) при $T = 295\text{K}$ екстраполюються в початок координат. Процес розчинення $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ проходить за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій, адже відповідна пряма перетинає вісь Y .

Для підтвердження даних, отриманих із залежностей $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$, побудовано залежності швидкості розчинення напівпровідників від температури розчину (рис. 5.4б) в інтервалі $T = 285\text{-}301 \text{ K}$ (при $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) та розраховано величини уявної енергії активації (E_a) і логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 5.4). Як видно з таблиці, розраховані значення E_a процесу розчинення всіх монокристалів перебувають в межах $24,4\text{-}25,5 \text{ кДж/моль}$, тобто не перевищують 30 кДж/моль , що вказує на лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями.

Таблиця 5.4

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу(об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 ЕГ.

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	24,4	11,4	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	25,4	11,8	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	24,7	11,6	дифузійний
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	24,6	11,3	дифузійний

Встановлено, що для одержання якісної полірованої поверхні досліджуваних матеріалів, процес ХДП необхідно проводити в травниках із вмістом (в об. %): (20-45) $K_2Cr_2O_7$: (46-80) HBr : (0-37) ЕГ в інтервалі $T = 293$ - 296 К при швидкості обертання диску $\gamma = 82$ xv^{-1} .

5.2.2. Визначення електродних потенціалів саморозчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь

Дослідження електродних потенціалів саморозчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ проводили з метою більш детального вивчення механізму ХДП, аналізу процесів на їх поверхні та встановлення складів травильних композицій для формування полірованої поверхні досліджуваних монокристалів.

Встановлено, що електродні потенціали процесу саморозчинення CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ знаходяться у межах 0,3-0,65 В (рис. 5.5). Визначено, що із збільшенням вмісту $K_2Cr_2O_7$ в травнику збільшується значення електродних потенціалів і відбувається формування полірованої поверхні напівпровідників. Додавання ЕГ до складу травника призводить до зменшення потенціалів саморозчинення та зниження швидкості ХДП досліджуваних монокристалів. При зменшенні потенціалу нижче 0,54 В для CdTe та 0,42 В для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ поверхня напівпровідників починає покриватись білою плівкою (область II, рис. 5.5), що, ймовірно, пов'язано із зменшенням концентрації окисника в травильній суміші.

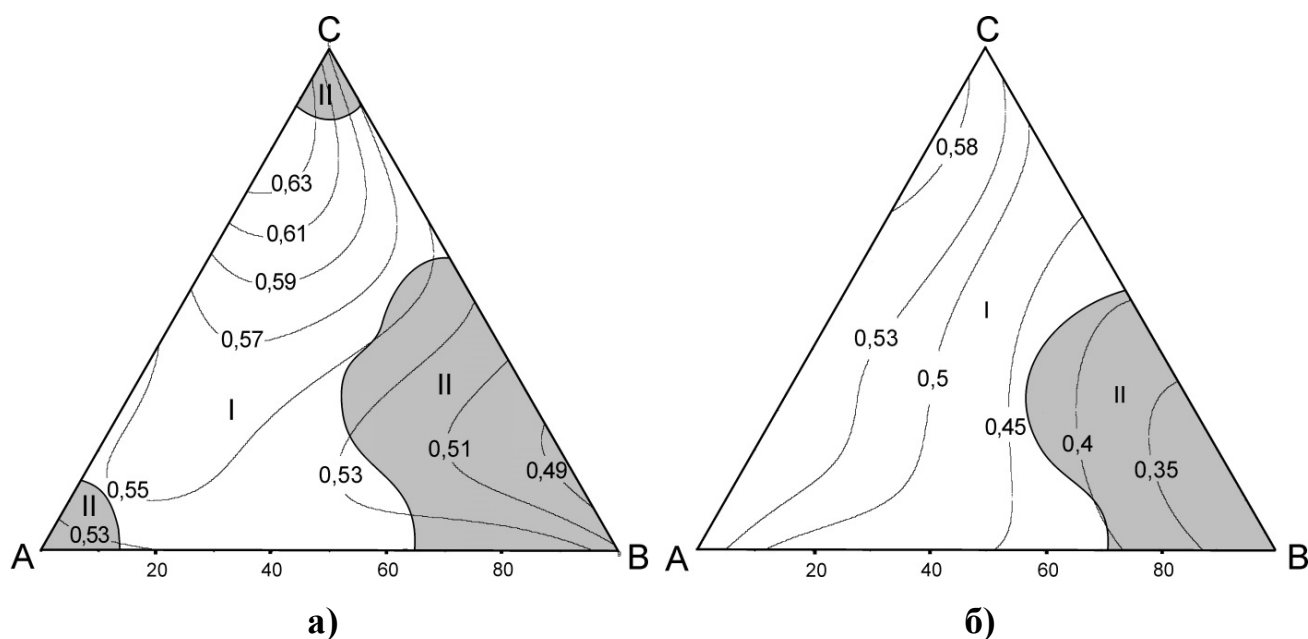


Рис. 5.5. Концентраційна залежність зміни електродних потенціалів (φ) CdTe (а) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (б) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_6O_2$ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0 (область **I** – полірувальні і **II** – не полірувальні травники).

Помітно зменшення значення електродних потенціалів біля кута **C** концентраційного трикутника (травники з максимальним вмістом $K_2Cr_2O_7$), що також супроводжується утворенням на поверхні сірого нальоту. Це може бути пов'язано з утворенням малорозчинних сполук хрому, які пасивують поверхню напівпровідника.

Для полірувальної травильної композиції складу (об. %): $35 K_2Cr_2O_7 + 50 HBr + 15 EG$ та ряду інших розчинів з області поблизу сторони **CB** за допомогою іоніміру И-160М із точністю $\pm 0,01$ встановлено рН травильних розчинів. Значення рН у таких розчинах змінюється від $-0,2$ до $0,1$, що свідчить про сильноокисле середовище травильних композицій.

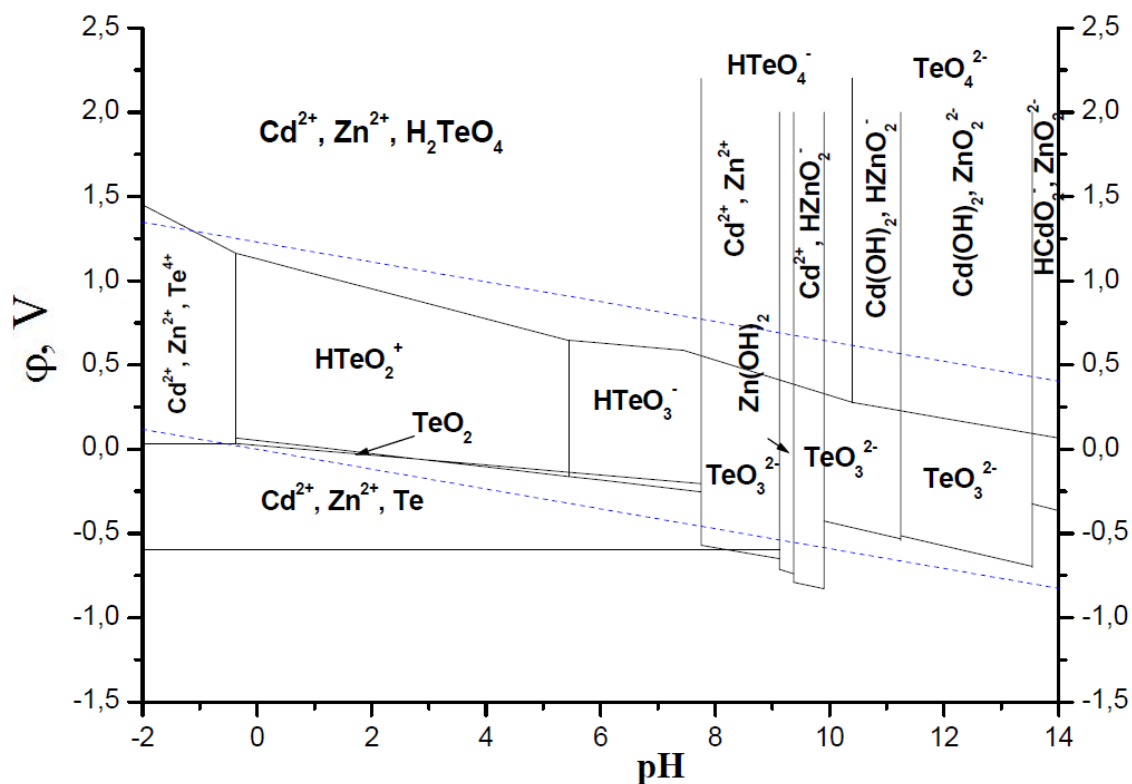


Рис. 5.6. Діаграма Пурбе системи $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te - H_2O$ [202]

Отримані результати досліджень електродних потенціалів саморозчинення монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ та виміряні значення pH травників порівняно з діаграмою Пурбе системи $Zn_{0,1}Cd_{0,96}Te - H_2O$ (рис. 5.6). Видно, що в сильноокислому середовищі при значенні $\phi = 0,3-0,65 V$ утворюються іони Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} . Як зазначають автори [202], рівномірне розчинення монокристалів відбувається у сильноокислих розчинах ($pH < 0$). Щодо полірувального травлення, то воно відбувається у сумішах, окислювальний потенціал яких не нижчий $0,5 V$. Це доводить наші припущення про ймовірний механізм розчинення досліджуваних напівпровідників та вплив складу полірувальних травильних композицій.

Таким чином, за результатами проведених експериментальних досліджень побудовано залежності “склад розчину – електродний потенціал” для $CdTe$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і встановлено, що чим більша концентрація окисника ($K_2Cr_2O_7$) у травильних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, тим вищі значення електродних потенціалів, і, відповідно, кращі полірувальні властивості розчинів. Виявлено, що наявність Zn у складі твердого розчину сприяє

зменшенню потенціалів саморозчинення та покращенню якості полірованої поверхні напівпровідників. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ дозволило встановити залежність кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідників від складу травників та передбачити оптимальні умови для формування високоякісної полірованої поверхні цих монокристалів при хіміко-динамічному поліруванні.

Витримка полірувальних розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 год) не впливає на їх полірувальні властивості. Всі ці позитивні якості розроблених травильних композицій дозволили використати деякі із вищенаведених складів травників як основу для розробки нових ефективних полірувальних сумішей для ХДП поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Висновки до розділу 5

Результати експериментальних досліджень, які представлені в цьому розділі, опубліковано в [161, 198,203-207].

Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з бромвиділяючими розчинами систем $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ лактатна кислота ($C_3H_6O_3$) та $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь (EG). Побудовано діаграми “*склад розчину – швидкість розчинення*” s, визначено межі існування областей полірувальних і неполірувальних травників. Показано, що збільшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ у травильних розчинах цих систем сприяє збільшенню швидкості хімічного розчинення кристалів.

Вперше встановлено, що збільшення вмісту лактатної кислоти в складі травників системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ до 60 об. % призводить до суттєвого зменшення швидкості ХДП CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (від 8,5 до 0,05 мкм/хв) та покращення якості полірованої поверхні. Виявлено, що у

цій системі існують області розчинів, після ХДП в яких на поверхні цих кристалів утворюється тонка пасивуюча плівка білого кольору. Для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ весь досліджений інтервал розчинів, розведених лактатною кислотою, складають полірувальні травники.

Вперше встановлено основні закономірності процесу хімічного розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$. Виявлено, що збільшення в розчинах вмісту в'язкого EG сприяє зменшенню швидкості ХДП від 9 до 0,4 мкм/хв та погіршенню якості обробленої поверхні, що, ймовірно, обумовлено сповільненням надходження до поверхні свіжих порцій активних компонентів травників і видалення продуктів травлення.

Із залежностей швидкості ХДП від швидкості обертання диску та температури водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ (EG) визначено величину уявної енергії активації процесу розчинення поверхні вказаних кристалів у полірувальних травниках та показано, що він лімітується стадіями дифузії або має змішаний (з переважанням дифузійних стадій) механізм. Виявлено, що хід ізольній швидкостей травлення всіх монокристалів – подібний, що свідчить про однотипність механізму їх розчинення в цих розчинах, обумовленого, вірогідно, розчиненням підґратки телуру.

Показано, що вміст цинку в складі твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ впливає не лише на швидкість ХДП, але й на розмір концентраційних областей полірувальних та неполірувальних розчинів у системах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ (EG). Виявлено, що швидкість розчинення твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}Te$ зменшується зі зростанням вмісту Zn у його складі.

Виявлено залежність між складом травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, електродними потенціалами саморозчинення, pH цих розчинів і станом полірованої поверхні монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$: аналіз електрохімічних процесів підтвердив, що розчинення їх поверхні в сильноокислому середовищі, ймовірно, відбувається з утворенням іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} .

Встановлено вплив природи в'язкого органічного розчинника на особливості хімічного розчинення поверхні монокристалів. Показано, що введення до їх складу модифікатора в'язкості ($C_3H_6O_3$, ЕГ) призводить до формування повільних полірувальних травників з невеликими (1,7-8 мкм/хв) швидкостями розчинення. Виявлено, що розміри областей полірувальних розчинів для травників системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ більші, ніж у системі $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$.

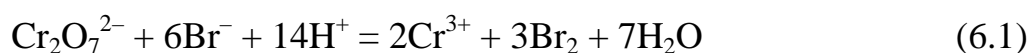
Показано, що найбільш перспективними для практичного використання є полірувальні розчини $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, оскільки додавання в'язкого компоненту сприяє зменшенню швидкості хімічного травлення досліджуваних монокристалів до 0,4 мкм/хв, збільшує діапазон полірувальних композицій та покращує їх властивості. Оптимізовано склади травників та режими проведення операцій хімічної обробки напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

РОЗДІЛ 6

ОБГОВОРЕННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОДЕРЖАНИХ
РЕЗУЛЬТАТІВ6.1. Загальні закономірності хімічної взаємодії монокристалів CdTe,
Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇ – HBr

Природа, хімічні властивості компонентів, що входять до складу напівпровідникових матеріалів, а також фізико-хімічні властивості їх поверхні обумовлюють особливості хімічного розчинення напівпровідників типу A^{II}B^{VI} у водних розчинах систем K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник. Тому особливо важливо встановити їх вплив на швидкість ХДП монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te, Cd_xHg_{1-x}Te, полірувальні властивості травників та якість обробленої поверхні.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що в сумішах системи K₂Cr₂O₇ – HBr вихідні компоненти взаємодіють між собою з виділенням бромиду:

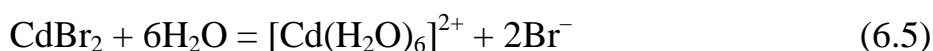
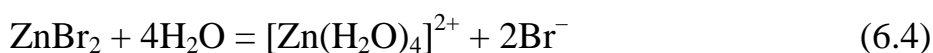


Активними компонентами таких травників є як іони Cr₂O₇²⁻, так і Br⁻, тому в залежності від їх концентраційного співвідношення може виділятися вільний бром, що розчиняється в надлишку HBr та утворює бромвиділяючі травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів Br₂ в HBr.

Наявність у складі травильних розчинів бромідної кислоти створює умови для взаємодії монокристалів з H⁺. Оскільки в електрохімічному ряду активності металів Zn та Cd розміщені до водню, вони легко взаємодіють з HBr, що перебуває у надлишку в більшості травильних розчинів, однак Hg у таку взаємодію не вступає.



Броміди цинку та кадмію добре розчинні у воді [190] і гідролізують по катіону:



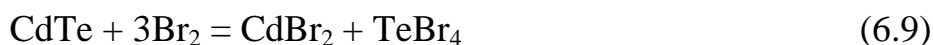
На повітрі металічні цинк та кадмій вкриваються оксидними плівками, а утворені оксиди відрізняються за своїми властивостями [208]. Так, оксид цинку проявляє типові амфотерні властивості, а CdO хоч і є амфотерним оксидом, але його основні властивості виражені сильніше, ніж кислотні. Такі оксиди нерозчинні у воді, проте взаємодіють з HBr:



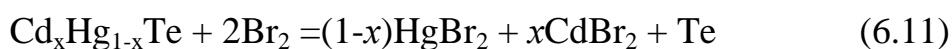
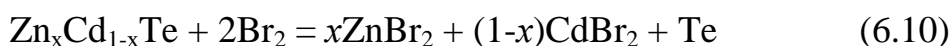
Щодо хімічних властивостей телуру, то він найчастіше проявляє неметалічні властивості, тоді як металічні можна спостерігати лише коли Te утворює солі, взаємодіючи з кислотами. Оксид телуру (IV) майже нерозчинний у воді [209], проте вступає у хімічну взаємодію з сильною бромідною кислотою та утворює солі телуру:



Бром, який виділяється внаслідок взаємодії основних компонентів травника, відіграє важливу роль під час розриву слабких зв'язків на поверхні монокристалів. Він може зумовлювати полірувальний ефект травлення та забезпечувати рівномірне розчинення приповерхневих шарів досліджуваних напівпровідників. У бромвиділяючих розчинах, як зазначають автори [184], спочатку відбувається взаємодія CdTe з Br₂ (реакція 6.9), внаслідок якої на поверхневих шарах напівпровідника утворюються добре розчинні у воді та різних органічних розчинниках броміди. Це сприяє проходженню процесу хімічного розчинення у дифузійній області.



Тому, враховуючи це, можна припустити, що тверді розчини Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te можуть розчинятися в досліджуваних травниках згідно реакцій:



Відомо [208], що ZnBr₂ та CdBr₂ добре розчиняються у воді і легко піддаються гідролізу по катіону (реакції 6.4, 6.5). Малорозчинний у воді HgBr₂ гідролізує при нагріванні [210], а TeBr₄ взаємодіє з водою та утворює TeO₂.



Механізм взаємодії CdTe з Br₂ має змішаний характер і включає перебіг двох процесів: хімічного та електрохімічного [184]. Занурена навіть у розчин 1 об. % Br₂ в HBr пластина CdTe вкривається шаром телуру, і на ній формуються області мікрокатодів та мікроанодів. Причинами утворення таких мікроелектродів може бути кристалографічна неоднорідність CdTe, забруднення його поверхні, флуктуація концентрації травника. Телур, що виділяється на мікрокатадах, компенсує негативно заряджені ділянки поверхні напівпровідника. При цьому формується гальванічна пара, що складається з Te та CdTe, де Te, що кристалізується, виступає катодом, а CdTe, який розчиняється – анодом. Реакції, які протікають на мікроелектродах, можна записати у вигляді:

на *анодних ділянках* (поверхня CdTe)



на *катодних ділянках* (поверхня Te, що кристалізується)

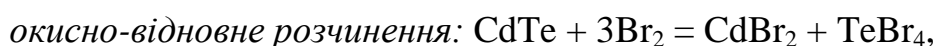


Телур у дуже незначних кількостях може утворюватись на поверхні CdTe і в результаті розчинення кадмій телуриду в 40 % HBr:



Телуран, що утворюється, дуже нестійкий та легко розкладається з виділенням елементарного телуру. Проте процес розчинення CdTe в HBr проходить дуже повільно.

Таким чином, при розчиненні монокристалів CdTe в розчинах Br₂ в HBr одночасно протікають три реакції:



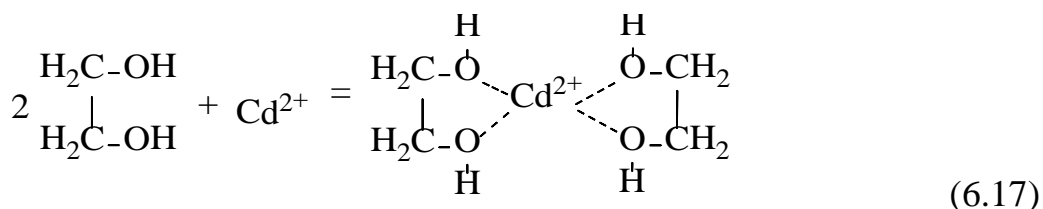
Телур, що утворюється на поверхні CdTe, не завжди пасивує її, адже при надходженні свіжих порцій травника він розчиняється. Варто зауважити, що

для запобігання інтенсивного виділення Те на поверхні CdTe слід використовувати свіжі травники, а промивку полірованих монокристалів слід проводити швидко, уникаючи затримки непрореагованих залишків травильних розчинів на поверхні. Зменшити виділення Те на поверхні напівпровідника можна шляхом зв'язування Te^{4+} в комплексні сполуки [184].

6.2. Вплив природи органічного розчинника у складі травників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник на швидкість і характер розчинення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

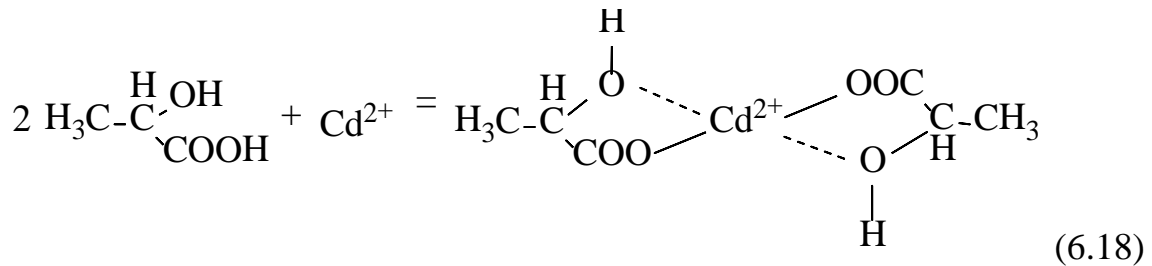
Хімічна взаємодія травильних розчинів систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник з досліджуваними монокристалами значно ускладнюється при введенні до їх складу органічного розчинника, адже $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HBr та утворений Br_2 можуть взаємодіяти з органічним компонентом. Крім того, може відбуватися окиснення, деструкція або бромовання органічної сполуки, а продукти такої взаємодії можуть суттєво впливати на перебіг процесу хімічного травлення. Введення до складу травильних композицій органічних розчинників дозволило розробити цілу серію травників для хімічного полірування поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Процес ймовірного утворення комплексних сполук в результаті взаємодії іонів Cd^{2+} (комплексоутворювач) з етиленгліколем (ліганд) можна представити хімічним рівнянням:



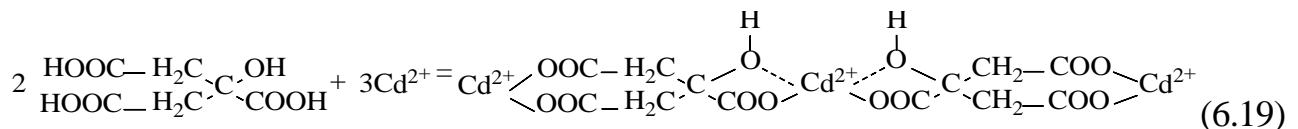
Оскільки іони кадмію можуть мати координаційне число 4 або 6, можна припустити, що Cd^{2+} утворює з киснем чотири донорно-акцепторних зв'язки, що формуються за рахунок вільних електронних пар атомів кисню.

Найпростішою є модель комплексної сполуки, що, ймовірно, утворюється в результаті взаємодії Cd^{2+} (IV) з лактатною кислотою:



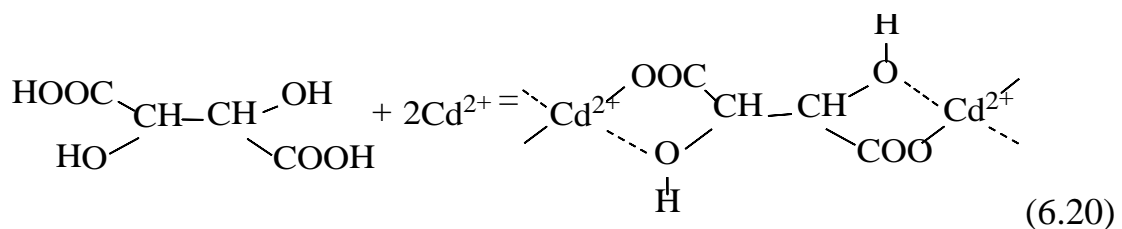
Ймовірно Cd^{2+} утворює донорно-акцепторні зв'язки з двома атомами кисню гідроксигруп різних молекул кислоти за рахунок їх вільних електронних пар, а іонні зв'язки формуються з двома карбоксильними групами цих молекул.

Модель хелатного комплексу, який може утворитись в результаті взаємодії іонів Cd^{2+} (комплексоутворювач) із цитратною кислотою (ліганд) можна представити наступним хімічним рівнянням:



Завдяки вільним електронним парам атомів кисню гідроксигруп у різних молекулах кислоти Cd^{2+} утворює донорно-акцепторні зв'язки, тоді як з карбоксильними групами трьохосновної цитратної кислоти – іонні. З цитратною кислотою Hg комплексних сполук не утворює [194], тому області полірувальних розчинів для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ найменші.

При застосуванні як органічного розчинника тартратної кислоти виявлено, що на поверхні CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ утворюється тонка біла плівка у травниках, збагачених на $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Це може бути пов'язано з утворенням малорозчинних у воді продуктів взаємодії Cd^{2+} з тартратною кислотою.



У рівнянні представлена найпростіша модель комплексної сполуки, яка може бути результатом взаємодії між Cd^{2+} (координаційне число IV) та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. У цьому випадку іон кадмію утворює з двома атомами кисню гідроксигруп різних молекул кислоти донорно-акцепторні зв'язки за рахунок вільних електронних пар атомів кисню, а з двома карбоксильними групами цих молекул формуються іонні зв'язки.

На закономірності хімічного розчинення напівпровідників впливає не лише хімічна взаємодія активних компонентів травників з монокристалами, але й розчинність продуктів цієї взаємодії. Константи нестійкості утворених оксалатів (K_H) ZnC_2O_4 та CdC_2O_4 відповідно дорівнюють $1,3 \cdot 10^{-3}$ та $3 \cdot 10^{-5}$ [201], а їх розчинність збільшується зі зростанням кислотності розчину [194]. Виявлено, що у полірувальних травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ оксалатна кислота вміст HBr становить 32-80 об. %, що забезпечує відповідне рН середовища. На поверхні CdTe та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ при ХДП розчинами з вмістом 30-60 об. % оксалатної кислоти утворюється біла плівка, ймовірно, з важкорозчинних оксалатів Cd та Hg , що обмежує їх взаємодію з активними компонентами травника та суттєво зменшує швидкість розчинення.

Можна припустити, що взаємодія ацетатної кислоти з іонами Cd^{2+} , Zn^{2+} та Hg^{2+} супроводжується утворенням комплексів типу:



Всі утворені хелати добре розчинні у воді та можуть бути видалені разом із продуктами хімічного розчинення у процесі міжопераційної промивки монокристалів.

Порівнюючи поверхні однакових швидкостей хімічного розчинення (діаграми “склад розчину – швидкість розчинення”) монокристалів CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ етиленгліколь, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ лактатна, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ оксалатна, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ цитратна, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ тартратна, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ ацетатна кислота можна виявити, що загальні закономірності зміни $V_{\text{розч}}$ вказаних зразків в різних травильних композиціях подібні. Встановлено, що швидкості ХДП змінюються від 0,1 до

10,3 мкм/хв, причому збільшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ у розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ призводить до зростання швидкості розчинення досліджуваних монокристалів. При додаванні до складу травильних композицій органічного компонента та збільшенні його вмісту швидкість розчинення зменшується майже до 0,1 мкм/хв. Варто зауважити, що $V_{розч}$ монокристалів спадає при заміні розчинників у ряду:

оксалатна → ацетатна → тартратна → цитратна → ЕГ → лактатна кислота.

Таку залежність можна пояснити зменшенням константи іонізації в цьому ряду, а також різним співвідношенням $COOH-$ та $OH-$ груп у молекулах органічних кислот: чим більше карбоксильних груп, тим більша кислотність травника і вища швидкість хімічного розчинення.

Експериментально встановлено, що на швидкість $V_{розч}$ впливає в'язкість органічних речовин: так, у разі використання етиленгліколю, тартратної та лактатної кислот, у яких в'язкість більша, швидкість ХДП монокристалів менша при однаковому об'ємному співвідношенні компонентів в травильних розчинах. Сповільнення $V_{розч}$ позначається і на стані полірованої поверхні: при високому вмісті ЕГ або лактатної кислоти (понад 50 об. %) на поверхні зразків утворюється біла плівка (неполірувальні розчини), проте зі зменшенням їх вмісту в травильній суміші $V_{розч}$ вища і якість поверхні монокристалів після ХДП краща. Це можна пояснити зменшенням швидкості розчинення поверхні монокристалів внаслідок гальмування обміну продуктів розчинення та свіжих порцій травника на границі розподілу "кристал – розчин".

Простежується також закономірність зміни швидкості хімічного розчинення монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ від складу твердих розчинів: у всіх травниках швидкість ХДП збільшується, а якість полірованої поверхні покращується з підвищенням вмісту цинку в твердому розчині. З'ясовано, що високими полірувальними властивостями володіють розчини з тартратною, ацетатною, лактатною кислотами та етиленгліколем, а селективну дію виявляють травники розведені оксалатною та цитратною кислотами. Виявлено, що у розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник відбувається збільшення

розмірів областей полірувальних розчинів і покращення їх полірувальних властивостей при поступовій заміні органічних кислот в ряду:

цитратна → оксалатна → ацетатна → тарtratна.

Введення різної кількості органічного розчинника до складу травильних композицій дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr , сприяє розчиненню утвореного броду, а також переводить в розчинну форму продукти взаємодії травильної суміші і напівпровідникового монокристалу.

6.3. Оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій та технологічних режимів для хімічної обробки поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$

Побудова діаграм “склад розчину – швидкість розчинення”, дослідження кінетичних закономірностей швидкостей розчинення та вивчення стану обробленої поверхні дає можливість вибрати оптимальні склади полірувальних травильних композицій, які можна використовувати для різних технологічних цілей - хімічної різки монокристалів, швидкого зняття порушеного шару або фінішного ХДП. Для цих операцій необхідно застосовувати травники, які забезпечують на кожному етапі відповідну швидкість зняття матеріалу, шорсткість поверхні та зберігання необхідних геометричних параметрів зразків.

За результатами вивчення концентраційних залежностей швидкостей розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ та стану поверхні після травлення в бромвиділяючих травильних композиціях систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник визначено концентраційні межі полірувальних, селективних та неполірувальних розчинів. Найбільший практичний інтерес представляють травильні розчини, в яких процес розчинення напівпровідникових матеріалів лімітується дифузійними стадіями, або для яких характерний змішаний (дифузійно-кінетичний) механізм розчинення (значення енергії активації не перевищує 40 кДж/моль). Нами вибрано саме такі полірувальні травильні композиції для ХДП вказаних монокристалів, оптимізовані склади яких наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Склади полірувальних бромвіділяючих травильних композицій систем
 $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник для ХДП поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$

Напівпровідник	Склад травника (об. %)	$V_{пол}$, МКМ/ХВ
$K_2Cr_2O_7 : HBr : C_6H_8O_7$		
$CdTe$	(24-46) : (54-76) : (0-7)	3,8-6,5
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (54-80) : (0-22) (32-39) : (32-39) : (22-37)	2,5-6,8 2,5-3,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (50-80) : (0-7) (20-32) : (42-80) : (0-37)	4,3-9 1,8-6,5
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) : (50-80) : (0-7)	3,7-7,2
$K_2Cr_2O_7 : HBr : C_2H_2O_4$		
$CdTe$	(20-46) : (46-76) : (0-37)	3,5-8,3
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (32-80) : (0-52)	3,7-10,3
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (32-80) : (0-52)	3,3-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) : (32-80) : (0-37)	1,8-7,5
$K_2Cr_2O_7 : HBr : C_4H_6O_6$		
$CdTe$	(32-46) : (39-54) : (7-22)	3,5-6,2
	(24-46) : (54-76) : (0-7)	4,2-6,8
	(20-32) : (32-46) : (22-52)	1,8-4,1
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (24-80) : (0-52)	1,3-7,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (32-80) : (0-52)	1,5-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) : (20-80) : (0-22)	2,4-7,2
	(20-50) : (20-80) : (37-60)	0,6-3,7
$K_2Cr_2O_7 : HBr : CH_3COOH$		
$CdTe$	(24-46) : (32-76) : (0-37)	2,8-6,8
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (46-80) : (0-22)	3,4-7,5
	(20-46) : (32-46) : (22-52)	2,4-4,6
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (32-80) : (0-52)	2-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(24-50) : (32-80) : (0-37)	3,8-7,2
	(20-50) : (50-80) : (0-7)	2,6-7,7
$K_2Cr_2O_7 : HBr : C_3H_6O_3$		
$CdTe$	(24-46) : (54-76) : (0-7)	3,5-6,8
	(20-24) : (20-76) : (7-60)	0,1-2,7
	(20-46) : (20-46) : (7-60)	0,1-3

$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (54-80) : (0-7)	3,8-7,5
	(20-24) : (20-80) : (0-60)	0,2-3,5
	(32-46) : (32-54) : (7-37)	0,4-7
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (20-80) : (0-60)	0,1-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) : (50-80) : (0-7)	3,6-7
	(20-39) : (24-54) : (22-52)	0,1-3,5
	(32-46) : (32-54) : (7-37)	0,5-6,5
$K_2Cr_2O_7 : HBr : EG$		
$CdTe$	(20-46) : (46-76) : (0-37)	1,1-6,8
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20-46) : (32-80) : (0-37)	1,1-7,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20-50) : (46-80) : (0-37)	1,3-9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20-50) : (46-80) : (0-37)	0,9-7,3

Особливий інтерес для хімічної обробки напівпровідникових монокристалів і плівок представляють травильні суміші з низькими швидкостями хімічного розчинення, оскільки їх можна використовувати для контрольованого зняття тонкого шару матеріалу та фінішної обробки напівпровідникових пластин. Такими швидкостями ХДП (0,5-5 мкм/хв) володіють бромвиділяючі травники $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, де розчинником є лактатна і тартратна кислоти та етиленгліколь.

6.4. Застосування водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник для хіміко-механічного полірування поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$

Хімічне розчинення поверхні напівпровідників часто потребує одночасного зменшення товщини пластин до заданих розмірів разом зі збереженням її планарності. Метод хіміко-динамічного полірування (ХДП) не завжди дозволяє одержати поліровану поверхню з ідеальною площинністю в макромасштабі, і в таких випадках краще застосовувати метод хіміко-механічного полірування (ХМП). Варто зазначити, що завдяки одночасній дії хімічної та механічної складової швидкість видалення шару напівпровідникового матеріалу з поверхні монокристалів методом ХМП в декілька разів більша в порівнянні з використанням травника того ж складу для ХДП.

Для дослідження впливу природи органічного компонента на швидкість ХМП і якість полірованої поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з двох систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – тартратна кислота і $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ за результатами експериментів було обрано по одному полірувальному розчину. Це базові розчини (**БР**) складу (об. %): **БР1** – 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 $C_4H_6O_6$ та **БР2** – 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 EG , які характеризуються невеликими швидкостями ХДП та високими полірувальними властивостями. Вони стали основою при розробці повільних травників для ХМП. Для встановлення впливу розведення **БР** в'язким компонентом на стан полірованої поверхні, до них перед проведенням процесу ХМП додатково вводили певну кількість модифікатора в'язкості для зменшення швидкості розчинення напівпровідникового матеріалу. Так, для зменшення вмісту активного компонента та покращення якості полірованої поверхні, в травник **БР1** додатково вводили певну кількість тартратної кислоти ($C_4H_6O_6$ – ТА), а **БР2** поступово розводили етиленгліколем (EG) або гліцерином ($ГЛ$).

Встановлено, що швидкість ХДП в розчині **БР1** на основі $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ для CdTe складає 4,2 мкм/хв, для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ – 4,7 мкм/хв та для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ – 5,7 мкм/хв, а швидкість ХМП цих матеріалів в цьому ж розчині значно вища і становить відповідно 25 мкм/хв, 32 мкм/хв та 16,5 мкм/хв. Виявлено (рис. 6.1), що при збільшенні додатково введеної в **БР1** кількості модифікатора в'язкості – тартратної кислоти, швидкість ХМП поступово зменшується в межах дослідженого інтервалу від 16,6 до 0,75 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, від 25 до 1,3 мкм/хв для CdTe та від 32 до 1,6 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$. В інтервалі концентрацій (0-40 об. % $C_4H_6O_6$ – **БР1**) формуються неполірувальні розчини, а поверхня оброблених монокристалів стає матового світло-сірого кольору. При збільшенні вмісту тартратної кислоти від 40 до 80 об.% $C_4H_6O_6$ в складі травників поверхня всіх монокристалів полірується і набуває дзеркального блиску, а швидкість ХМП спадає від 16 до 2,2 мкм/хв. При подальшому збільшенні вмісту в'язкого компонента в полірувальній суміші (до 90 об. % $C_4H_6O_6$) на поверхні напівпровідників утворюється тонка біла плівка.

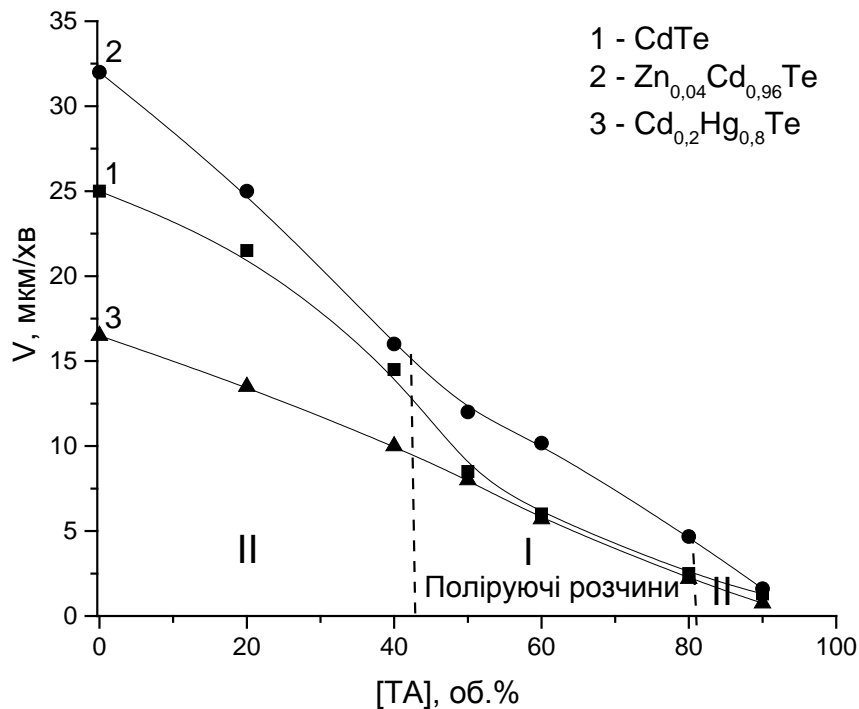


Рис. 6.1. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2) та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (3) від вмісту тартратної кислоти у базовому травнику **БР1**, що містить (об.%): 35 K₂Cr₂O₇ – 50 HBr – 15 C₄H₆O₆ (область I – полірувальні і II – неполірувальні травники).

Схожий вигляд мають криві залежності швидкості ХМП від розведення **БР2** етиленгліколем та гліцериним. Встановлено (рис. 6.2), що при зростанні концентрації ЕГ від 30 до 70 (об.%) в складі **БР2** формуються полірувальні розчини, поверхня протравлених монокристалів в яких полірована і має дзеркальний блиск, а швидкість ХМП зменшується в межах (мкм/хв): 8,6-3 для Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te; 9,3-4 для CdTe; 9,7-4,7 для Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te та 10,5-5 для Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te. Ці травильні суміші можна використовувати для ХМП з контрольованими низькими швидкостями хімічного розчинення. Якщо збільшувати вміст в'язкого компонента і надалі (до 90 об. % ЕГ), це призводить до суттєвого зменшення швидкості розчинення (до 0,8-1,6 мкм/хв) та формування полірованої поверхні нижчої якості (“металічний блиск”).

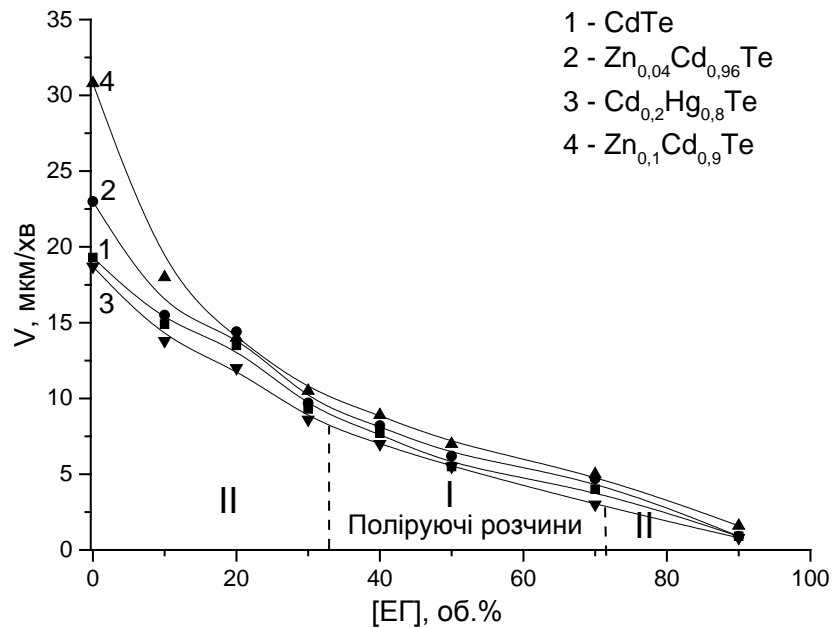


Рис. 6.2. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (3) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (4) від вмісту ЕГ у базовому травнику **БР2**, що містить (об.%) : 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ (область I – полірувальні і II – неполірувальні травники).

Розведення базового розчину **БР2** гліцерином сприяє формуванню полірувальних розчинів у всьому досліджуваному інтервалі (рис. 6.3) та дозволяє отримати високоякісну поліровану поверхню з дзеркальним блиском без плівок та осадів. Як видно з рис. 6.3, швидкість ХМП при розведенні травника **БР2** гліцерином зменшується від 18,7 до 1,25 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, від 19,3 до 1,2 мкм/хв для CdTe та від 23 до 1,4 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ із збереженням високої якості полірування.

Для з'ясування впливу природи модифікатора в'язкості на швидкість ХМП і характер хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ простежили закономірності зміни швидкості травлення досліджуваних монокристалів і стан їх поверхні після ХМП (рис. 6.4). Встановлено, що для всіх напівпровідникових сполук залежності є подібними, $V_{ХМП}$ зменшується, а якість полірованої поверхні покращується при розведенні базового розчину в ряду:

тартратна кислота → етиленгліколь → гліцерин.

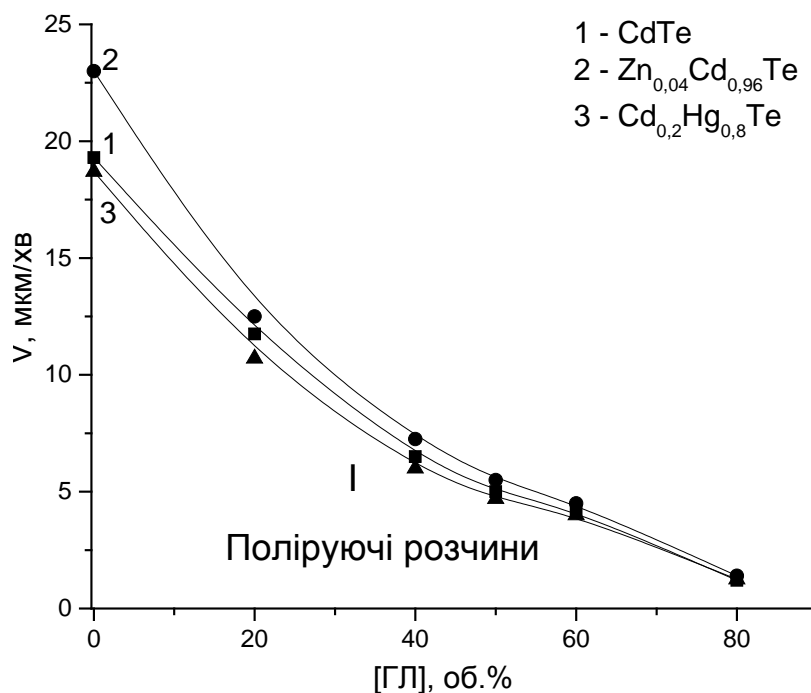


Рис. 6.3. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2) та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (3) від вмісту гліцерину в базовому травнику **БР2**, що містить (об. %): 35 K₂Cr₂O₇ – 50 HBr – 15 ЕГ (область I – полірувальні травники).

Дана залежність може бути пов'язаною зі зменшенням константи іонізації в ряду та збільшенням кінематичної в'язкості органічних розчинників, і, як наслідок, дифузія бром, що виділяється в травильній композиції, відбувається рівномірно. Підвищення в'язкості травильної суміші сприяє формуванню блискучої поверхні та згладжує її мікронерівності при мінімальному контакті тканини полірувальника і зразка, що обробляється. Простежується також закономірність зміни швидкості ХМП монокристалів CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te від складу твердих розчинів: у всіх травниках $V_{\text{пол}}$ збільшується, а якість полірованої поверхні покращується із підвищенням вмісту цинку в твердому розчині.

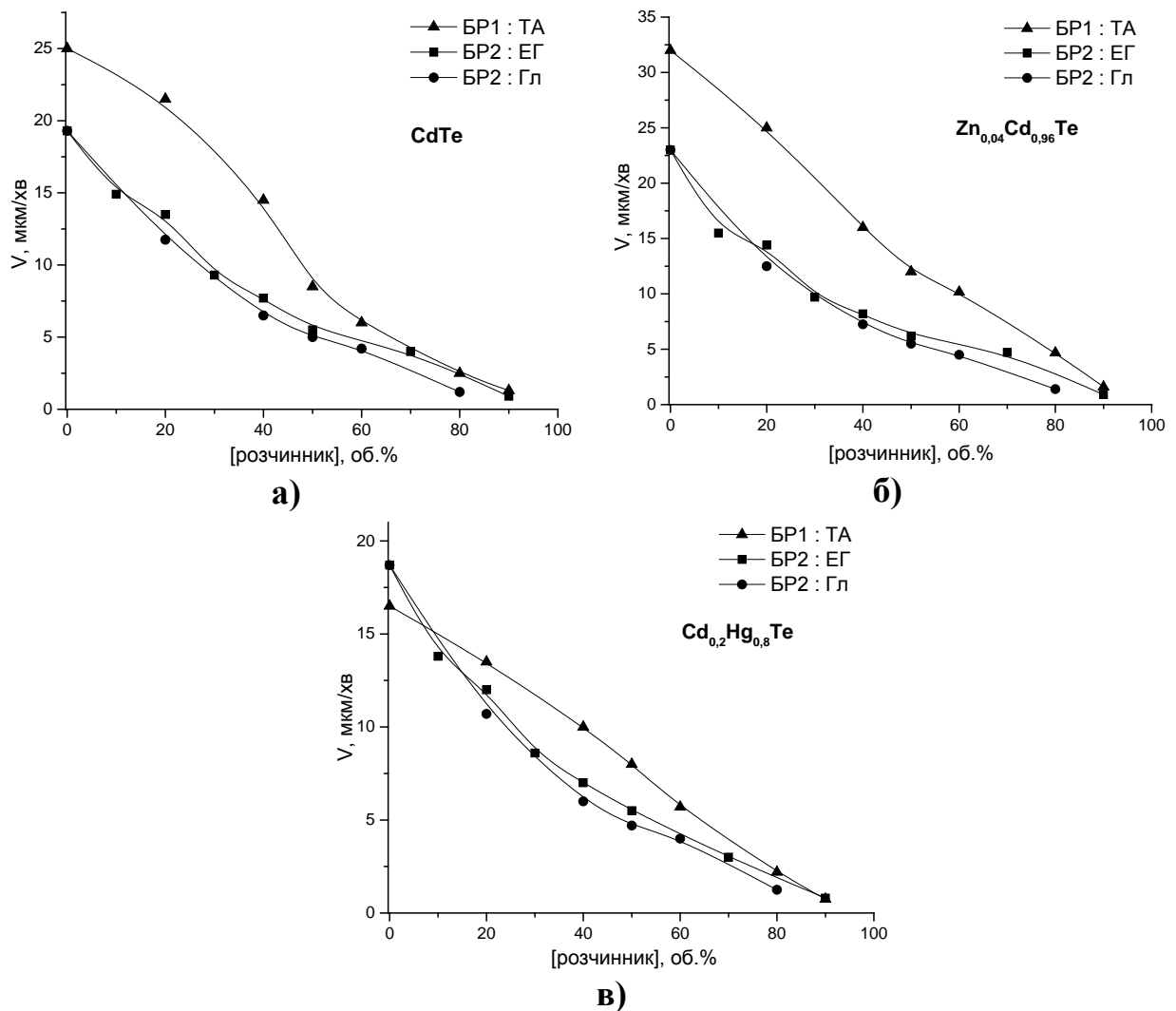


Рис. 6.4. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (а), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (б) та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (в) від розведення базового травника в'язким органічним розчинником (тартратною кислотою, етиленгліколем та гліцеринном)

На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що шляхом введення різної кількості модифікатора в'язкості до складу травильних розчинів можна регулювати швидкість розчинення досліджуваних напівпровідників. Тобто, використовуючи однакові вихідні реактиви можна формувати полірувальні травники з необхідним спектром швидкостей розчинення для різних технологічних цілей: травильні розчини зі швидкістю ХМП понад 20 мкм/хв можуть використовуватись для швидкого зняття порушеного внаслідок механічного полірування шару та швидкого зменшення

товщини пластини; травники з $V_{\text{пол}} = 10-20$ мкм/хв – для контрольованого зменшення товщини пластин до заданих розмірів із збереженням планарності; а зі травники швидкостями ХМП менше 5 мкм/хв можна використовувати для зняття тонких шарів матеріалу, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування. Даний метод дає змогу скоротити тривалість процесів хімічної обробки напівпровідників, а головне – спростити етапи відмивки полірованих зразків, оскільки всі травильні композиції містять однакові вихідні компоненти, взяті в різних співвідношеннях.

6.5. Компенсаційний ефект у кінетиці хімічного розчинення CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te в бромвиділяючих травниках K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник

Швидкість будь-якої хімічної реакції залежить від значення константи швидкості хімічної реакції, яка для кожної реакції має своє індивідуальне значення. Одним з факторів, що впливає на швидкість хімічної реакції, є температура, за якої відбувається взаємодія речовин. Збільшення швидкості хімічної реакції при підвищенні температури пов'язане із зростанням константи швидкості реакції, при цьому концентрації реагуючих речовин практично не змінюються. Залежність константи швидкості реакції від температури більш точно виражає *рівняння Арреніуса*:

$$k = C_E e^{-E/RT} \quad (6.22)$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник, E_a – уявна енергія активації процесу, R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/моль·К).

Уявна енергія активації – це мінімальний запас енергії, який необхідний частинці для того щоб вона вступила в хімічну взаємодію. Для переважної більшості реакцій він перевищує середню кінетичну енергію частинок, і, як наслідок, лише невелика їх кількість володіє достатнім запасом енергії для

подолання цього активаційного бар'єру. З підвищенням температури кількість активних частинок зростає, тому й збільшується швидкість їх взаємодії.

З рівняння Арреніуса видно, що швидкість реакції має зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації. Але збільшення енергії активації не завжди призводить до очікуваного зменшення швидкості хімічної реакції. Адже, взаємодія між речовинами визначається не лише ентальпійним, а й ентропійним фактором ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). При цьому E_a характеризує лише ентальпійний фактор хімічної взаємодії. Ентропійний фактор характеризує вплив форм і розмірів частинок та їх орієнтацію в момент зіткнення на швидкість хімічної взаємодії. Стандартна зміна ентропії ΔS безпосередньо пов'язана з передекспоненційним множником:

$$C_E = e^{\Delta S/R} \quad (6.23)$$

При зростанні ΔS збільшується величина передекспоненційного множника C_E (рівняння 6.23), який частково або повністю компенсує збільшення уявної енергії активації. Для активаційних процесів повинен існувати взаємозв'язок між уявною енергією активації та передекспоненційним множником, що відмічалось для багатьох класів активаційних процесів, таких як гетерогенний каталіз, десорбція газів з поверхні твердих тіл та каталітичне розщеплення вторинних спиртів [211]. Хімічне травлення напівпровідників теж є активаційним процесом, тому повинна спостерігатись лінійна залежність між $\ln C_E$ та E , яка описується рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b, \quad (6.24)$$

де a і b – постійні [211-212].

Така залежність відома як *компенсаційна залежність*, тому що збільшення ентропійного фактору C_E в рівнянні Арреніуса повністю або частково компенсує зменшення степеневого множника ($-E/RT$)

Для перевірки існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення поверхні монокристалів CdTe, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te досліджено температурні залежності швидкостей розчинення в бромвиділяючих травниках систем K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник (EG, лактатна,

тартратна, цитратна, оксалатна та ацетатна кислоти). З графічних залежностей $\ln v = f(1/T)$ розраховано значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника (C_E), які змінюються в інтервалі від 8,6 до 35,8 кДж/моль для E_a , а для $\ln C_E$ – від 5,4 до 15,1. Внаслідок лінійної апроксимації залежності логарифму передекспоненційного множника від уявної енергії активації встановлено, що вона описується таким рівнянням:

$$\ln C_E = (2,09 \pm 0,27) + (0,22 \pm 0,01) E_a \quad (6.25)$$

З побудованої графічної залежності $\ln C_E = f(E_a)$ видно, що отримані значення знаходяться на прямій лінії (рис. 6.5). Отже, спостерігається кореляційний зв'язок між логарифмом передекспоненційного множника та уявною енергією активації, який має вигляд лінійної залежності. Це свідчить про наявність *компенсаційного ефекту* в кінетиці хімічного розчинення напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$.

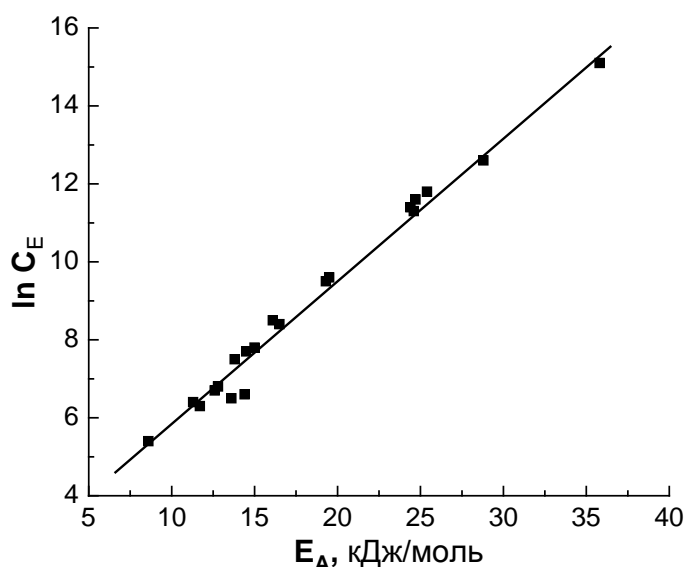


Рис. 6.5. Залежність величини логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) від значення уявної енергії активації (E_a) процесу взаємодії CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з бромвиділяючими травниками $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник.

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що при хімічному розчиненні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ в бромвиділяючих розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник спостерігається компенсаційна залежність, на яку не впливає природа напівпровідникового матеріалу, проте важливу роль

відіграє характер травильних композицій, які використовуються при хімічному розчиненні досліджуваних монокристалів. Необхідно відмітити, що таку ж залежність виявили автори [213-215] під час дослідження кінетичних закономірностей хімічного травлення монокристалів InAs, InSb і GaAs у розчинах систем $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ – розчинник, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ – розчинник та $\text{HBr} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – розчинник, монокристалів CdTe у сумішах $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – лактатна кислота, а також CdTe, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, InAs і GaAs у водних розчинах $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HNO}_3$ (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) та $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HNO}_3$ (HCl) – розчинник.

6.6. Дослідження стану поверхні CdTe та твердих розчинів

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ після різних типів обробки

Методами металографічного і профілометричного аналізів, атомно-силової (АСМ) та растрової електронної мікроскопії досліджено стан поверхні монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ після ХДП і ХМП бромвиділяючими травильними композиціями систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник. Встановлено, що після хімічного полірування цих кристалів формується полірована поверхня високої якості, яка характеризується дзеркальним блиском та параметрами шорсткості, що відповідають вимогам до полірованих поверхонь для напівпровідникових матеріалів.

Основні параметри шорсткості поверхні R_a , R_z та R_{max} CdTe після різки та наступного етапу обробки – шліфування досліджували за допомогою *профілометричного аналізу* (результати наведено в табл. 6.2). Вимірювання проводили механічним контактним методом на базовій довжині 0,25 мм при довжині трасування 1,5 мм за допомогою профілометра HOMMEL-ETAMIC W5, який дозволяє визначати висоту мікронерівностей ≥ 5 нм в діапазоні вимірювань $-210 - +110$ мкм, клас точності за DIN 4772 = 1 (3 %).

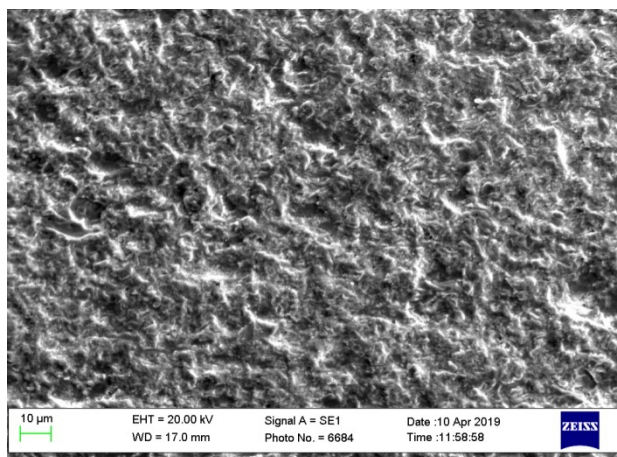
Таблиця 6.2

Параметри шорсткості поверхні зразків CdTe після різних етапів механічної обробки.

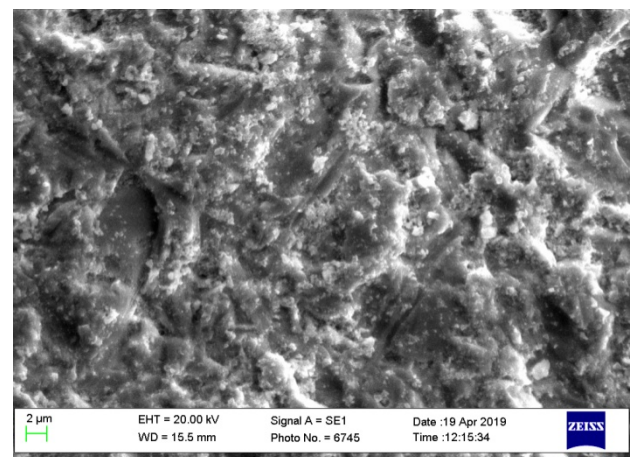
Етапи обробки	R_a , μm	R_z , μm	R_{max} , μm	Стан поверхні *
струнна різка	1,21	5,95	7,87	хвиляста, рельєфна поверхня зі слідами різки (поздовжні полоси, невеликі виступи)
струнна різка + шліфування вільним абразивом <i>АСМ 10/7</i>	0,53	2,87	3,68	матова зі структурними дефектами, шорстка
струнна різка + шліфування вільним абразивом (<i>АСМ 10/7</i> → <i>АСМ 5/3</i>)	0,18	1,33	1,66	
струнна різка + шліфування вільним абразивом (<i>АСМ 10/7</i> → <i>АСМ 5/3</i> → <i>АСМ 1/0</i>)	0,05	0,43	0,54	

Примітка: R_a – середнє арифметичне відхилення профілю в межах базової довжини; R_z – сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю та глибини п'яти найбільших впадин профілю; R_{max} – максимальна висота профілю.

* МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8 Мрiх)



а



б

Рис. 6.6. Мікроструктура поверхні CdTe після різки (а) та після шліфування абразивами: *АСМ 10/7* → *АСМ 5/3* → *АСМ 1/0* (б).

На рис. 6.6 наведено зображення мікроструктури поверхні CdTe після різки та після шліфування абразивами: $ACM\ 10/7 \rightarrow ACM\ 5/3 \rightarrow ACM\ 1/0$, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP з роздільною здатністю до 2 нм.

Методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) отримано дані про структуру поверхні досліджуваних зразків після ХДП (рис. 6.7-6.8). Встановлено, що середня арифметична шорсткість поверхні підкладок $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ після хімічної обробки складає $R_a = 2,5$ нм. Згідно з профілометричними дослідженнями кристалів $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, шорсткість поверхні після ХДП водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr$ - етиленгліколь rms становить 4,3 нм.

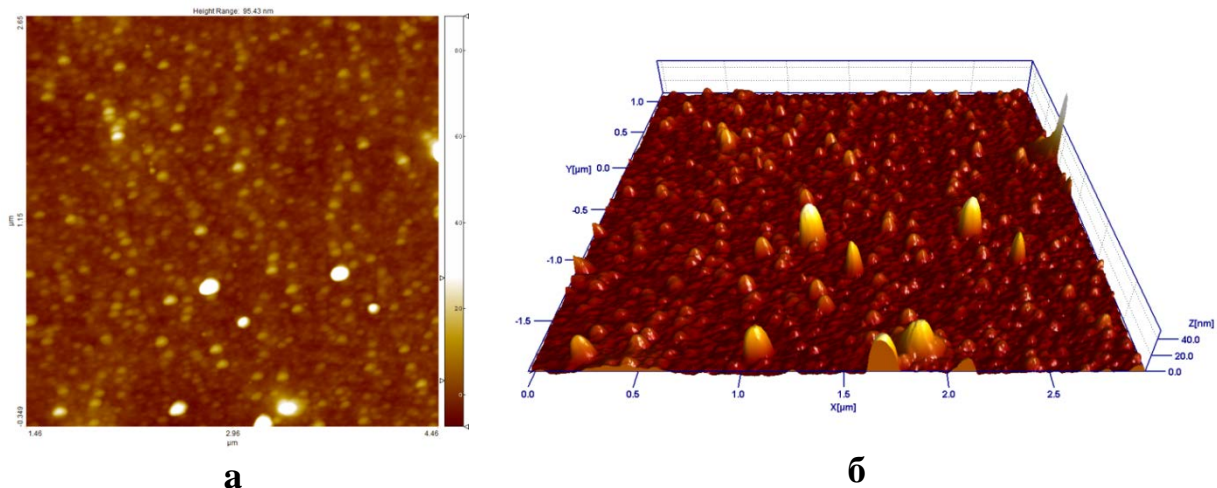


Рис. 6.7. АСМ-зображення поверхні $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, одержані після ХДП полірувальним розчином (об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 етиленгліколь.

Середня арифметична шорсткість поверхні монокристалів CdTe після ХДП розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ складає $R_a = 1,1$ нм, а згідно з профілометричними дослідженнями її шорсткість становить $rms = 2$ нм.

Дослідження мікроструктури поверхні CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ після ХМП травником БР2 (об%: 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ) підтвердили її високу якість (використовували металографічний мікроскоп МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREKDCM800). Тому АСМ проводили тільки для зразків, оброблених цими травниками, але при різному співвідношенні БР2 : органічний розчинник (ЕГ, ГЛ).

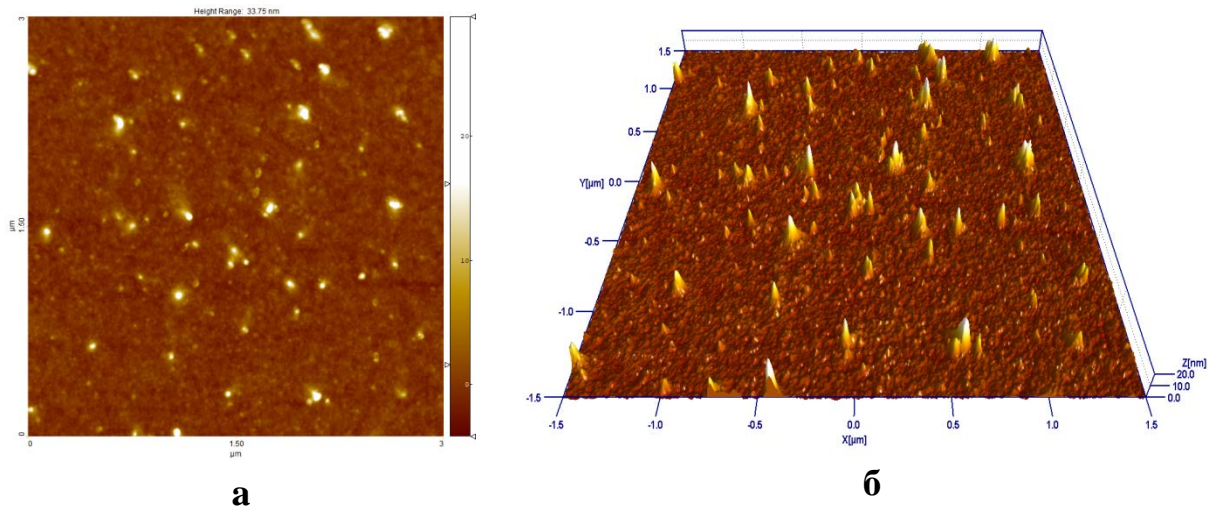


Рис. 6.8. АСМ-зображення поверхні CdTe, одержані після ХДП розчином складу (в об. %): $35\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50\text{HBr} + 15\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

На рис. 6.9а наведено АСМ-зображення CdTe після ХМП травником складу (об.%): 30 об% **БР2** / 70 % **ЕГ**, а на рис. 6.9б та 6.9в представлено 2D зображення поверхні CdTe після ХМП полірувальними травниками однакового складу, але з різним органічним компонентом (гліцерином або етиленгліколем). У всіх випадках формується полірована поверхня з параметрами шорсткості, які відповідають вимогам, що пред'являються до надгладких полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів у виробництві ($R_a < 10$ нм) [160].

Слід зазначити, що використання гліцерину як органічного розчинника при ХМП напівпровідникових пластин CdTe сприяє формуванню надгладкої полірованої поверхні з $R_a < 1$ нм (рис. 6.10).

За результатами дослідження морфології поверхні зразка CdTe після ХМП травником складу (об.%): 50 **БР2** / 50 **ГЛ**, (рис. 6.9в) встановлено, що середньоквадратична шорсткість фрагмента (R_a) такої поверхні складає 0,59 нм.

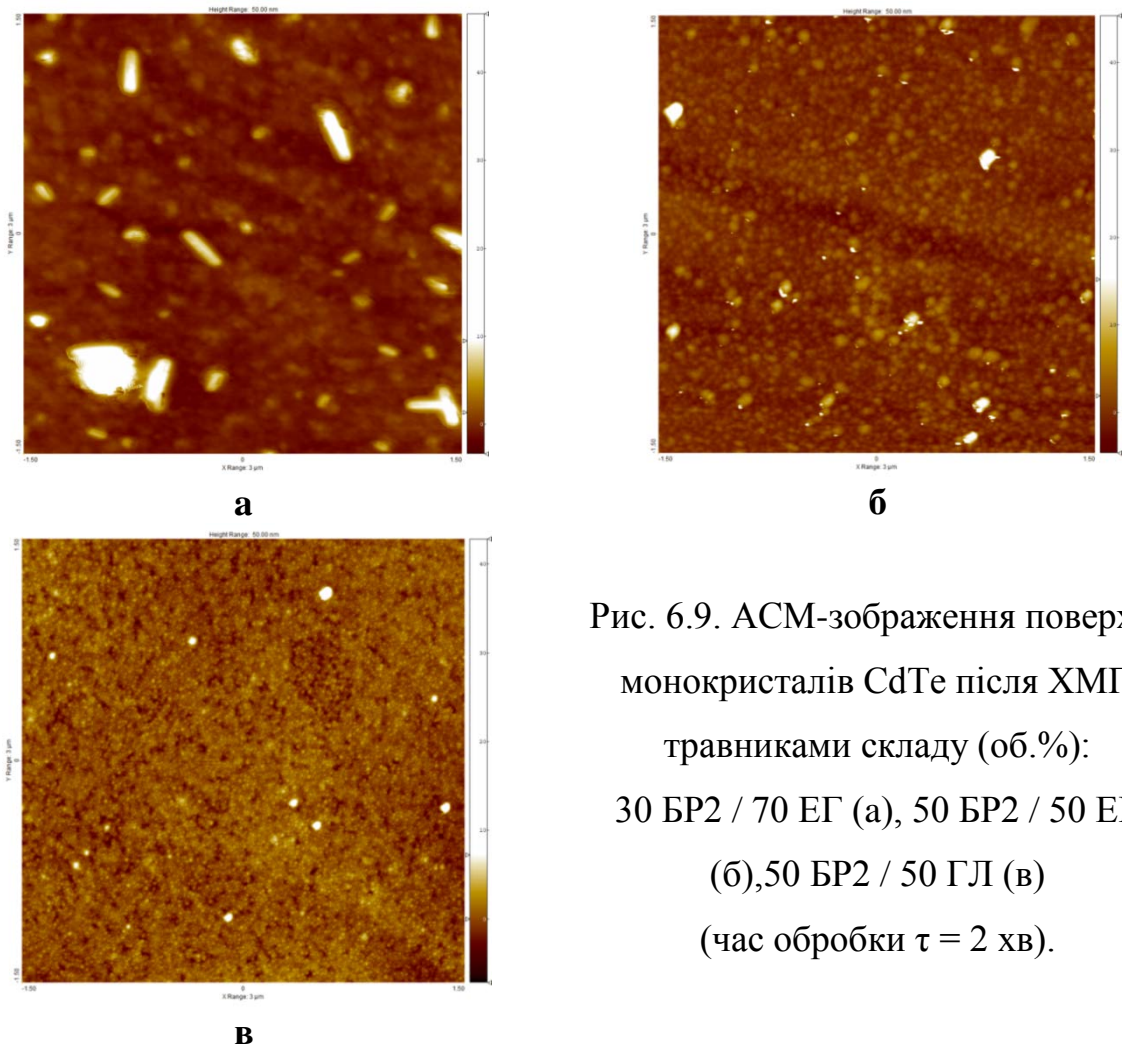


Рис. 6.9. АСМ-зображення поверхні монокристалів CdTe після ХМП травниками складу (об.%): 30 БР2 / 70 ЕГ (а), 50 БР2 / 50 ЕГ (б), 50 БР2 / 50 ГЛ (в) (час обробки $\tau = 2$ хв).

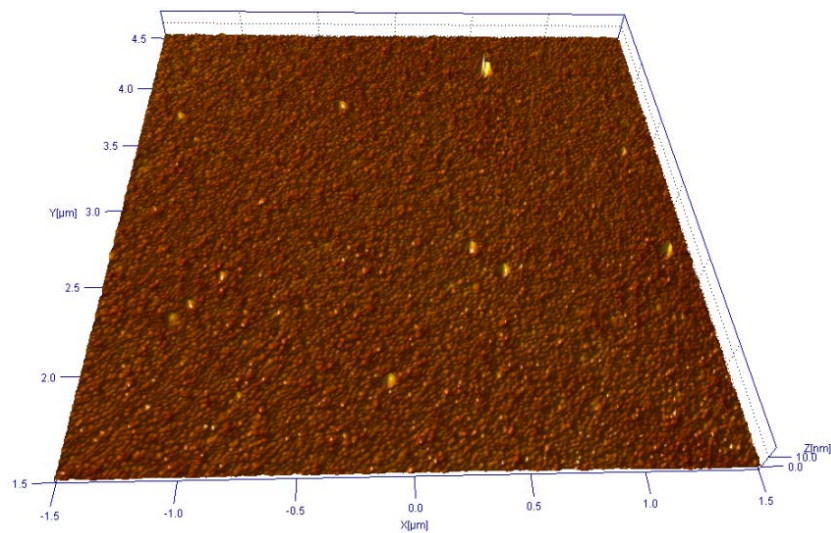


Рис. 6.10. 3D-зображення поверхні CdTe після ХМП травником складу (об.%): 50 БР2 / 50 ГЛ (час обробки $\tau = 2$ хв).

В табл. 6.3. наведено параметри поверхні (площа реальної поверхні, середньоквадратична шорсткість) зразків CdTe після ХМП при розведенні базового травника різними органічними розчинниками (ЕГ та гліцерином).

Таблиця 6.3

Параметри поверхні монокристалічних зразків CdTe після ХМП полірувальними травильними композиціями БР2 / органічний розчинник.

Склад травника, об%	Параметри фрагмента поверхні площею (3×3) мкм ²	
	Площа реальної поверхні, мкм ²	Середньоквадратична шорсткість (R_a), нм
30 об% БР2 / 70 % ЕГ	9,11128	6,13
50 об% БР2 / 50 % ЕГ	9,12549	2,12
50 об% БР2 / 50 % ГЛ	9,02388	0,59

БР2 (об%) : 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ

Результати АСМ досліджень поверхні $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (рис. 6.11) після ХМП в розчині 50 об% БР2 / 50 % ЕГ підтверджують високу якість обробленої поверхні, оскільки параметри її шорсткості ($R_a = 1,9$ нм, $rms = 2,3$ нм) відповідають вимогам, що пред'являються до полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів, і не перевищують значень $R_a \leq 10$ нм [160].

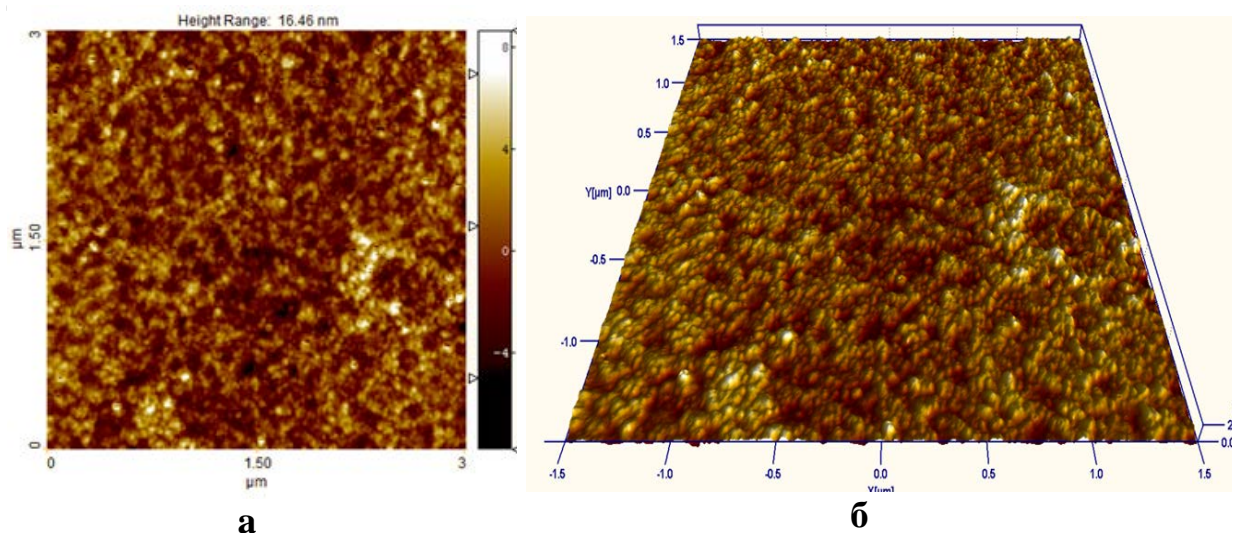


Рис. 6.11. АСМ-зображення поверхні $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, одержані після ХМП розчином складу (в об. %): 50 об% БР2 / 50 % ЕГ.

Дослідження елементного складу поверхні CdTe проводили за допомогою *растрової електронної мікроскопії*. Даним методом контролювали концентрації елементів матриці (Cd, Te), природних забруднень (O та C), а також ймовірних забруднень хімічними сполуками, що входять до складу травильних композицій та розчинів, які використовуються для промивки зразків. Наявність незначної кількості атомів O спостерігається тільки на поверхні CdTe після обробки методом ХМП та при подальшій його витримці на повітрі впродовж 9 місяців (табл. 6.4). Варто зазначити, що в ході дослідження присутність атомів Cr не виявлено, хоча літературні дані [216] свідчать про його високу концентрацію на поверхні полірованих монокристалів у травниках на основі хрому. Відсутність на поверхні досліджуваних зразків таких елементів як Br, S та K підтверджують правильно розроблену методику відмивки. Співвідношення $[Cd]/[Te]$ на поверхні стехіометричне, що свідчить про рівномірне розчинення обох елементів травильними композиціями на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник.

Таблиця 6.4

**Елементний склад поверхні монокристалів CdTe після хімічної обробки
(метод растрової електронної мікроскопії)**

Склад травника (об. %)	Тип обробки	Концентрації елементів (атомні %)			
		Cd	Te	C	O
50%БР:50%ЕГ	ХМП та зберігання в ізопропанолі 2 дні	36,71	36,87	26,42	–
50%БР:50%Гл	ХМП, 9 місяців на повітрі	45,42	43,78	8,12	2,68
50%БР:50%Гл	ХМП	50,95	49,05	–	–

6.7. Застосування оптимізованих травильних композицій систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник для обробки поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ при виготовленні робочих елементів приладів

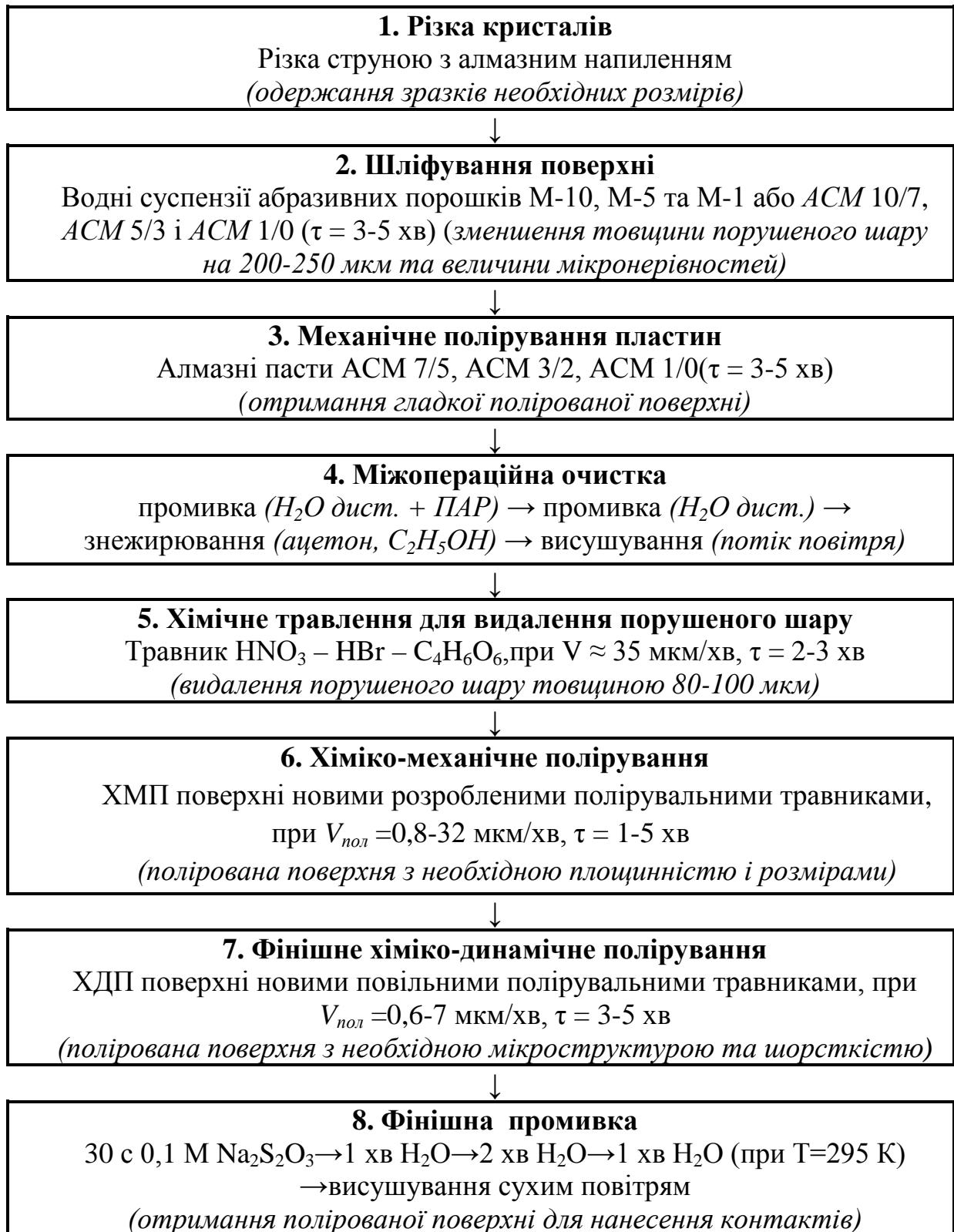
Важливу роль в технологічному процесі підготовки високоякісної, стехіометричної, структурно досконалої поверхні напівпровідникових матеріалів відіграє етап хімічної обробки напівпровідників, тому на основі одержаних експериментальних даних нами оптимізовано склади травильних розчинів для хімічного полірування і запропоновано відповідні методики етапів попередньої механічної обробки пластин, а також ХМП і ХДП.

За результатами вивчення концентраційних залежностей швидкостей розчинення, а також металографічного, профілометричного аналізів та АСМ обробленої поверхні оптимізовано склади полірувальних бромвиділяючих травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник для монокристалів $CdTe$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Технологічні режими процесів ХДП, ХМП поверхні досліджуваних монокристалів оптимізовано з використанням даних, одержаних в результаті дослідження кінетичних закономірностей розчинення вказаних матеріалів в залежності від температури, швидкості обертання диску та часу зберігання полірувальних розчинів. Це дозволило значно вдосконалити процеси хімічної обробки поверхні монокристалів при створенні робочих елементів приладів та запропонувати послідовність операцій обробки поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$, що наведено в технологічній схемі (табл. 6.5).

Встановлено, що важливу роль в технології приготування травників відіграє порядок змішування компонентів, оскільки між ними протікає хімічна взаємодія, яка може призвести до втрати полірувальних властивостей. Так, до певної кількості HBr слід додавати необхідну кількість розчинника, після чого краплинами при постійному перемішуванні вводити $K_2Cr_2O_7$. Перед травленням всі розчини необхідно витримувати протягом 2 год для проходження взаємодії між компонентами травника і припинення газовиділення. При недотриманні технологічних режимів обробки якість полірованої поверхні погіршується.

Таблиця 6.5

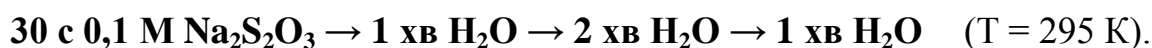
Технологічна схема обробки монокристалів



Хімічне полірування CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ рекомендується проводити у відтворюваних гідродинамічних умовах на установці для ХДП при $T=295-298\text{ K}$ та швидкості обертання диску $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$. Після закінчення процесу хімічної обробки пластини слід негайно промивати $0,1\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, щоб видалити з поверхні непрореаговані залишки травника (реакція 6.28),



а потім великою кількістю води згідно розробленої технологічної схеми:



Після всіх етапів промивки пластини необхідно висушувати в потоці сухого очищеного повітря.

Розроблені нові повільні полірувальні травники є бромвиділяючими і мають ряд переваг у порівнянні з традиційними бромвмісними, оскільки їх застосування дозволяє уникати використання надзвичайно токсичного і нестійкого броду та спрощує процес приготування травильних розчинів при кімнатній температурі. Введення до їх складу певної кількості органічного розчинника дозволяє частково регулювати процес взаємодії HBr та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, сприяє розчиненню токсичного Br_2 , який виділяється, переводить в розчинну форму продукти взаємодії напівпровідникового матеріалу з травником та дає можливість отримати високоякісну поліровану поверхню досліджуваних зразків. Травильні розчини систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{розчинник}$ володіють невеликими швидкостями хімічного розчинення ($0,1-0,3\text{ мкм/хв}$). Це дає можливість варіації швидкості зняття поверхневих шарів монокристалів, що важливо при зменшенні товщини пластин до заданих розмірів. Такі травники діють м'яко, однорідно і рівномірно як під час зняття порушеного шару, так і під час фінішного ХДП.

Таким чином, розроблені на основі експериментальних досліджень нові повільні полірувальні бромвиділяючі травильні композиції характеризуються високою полірувальною здатністю та можуть бути використані для фінішної обробки поверхні напівпровідників і контрольованого зняття тонкого шару до заданої товщини.

Висновки до розділу 6

Результати експериментальних досліджень, які представлені в цьому розділі, опубліковано в [198, 217-220].

Встановлено загальні закономірності хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з бромвиділяючими травниками $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – лактатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – оксалатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – цитратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – тартратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – ацетатна кислота. Виявлено, що характер, механізм та швидкість розчинення напівпровідникових матеріалів обумовлюються не тільки природою та характером хімічного зв'язку, але і хімічною активністю напівпровідників, властивостями оксидів та гідроксидів, що утворюються при окисненні цих матеріалів, зокрема, їх складових елементів.

Встановлено залежність між основністю, константою іонізації карбонових кислот при їх максимальному вмісті у складі травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник та швидкістю розчинення в них кристалів, яка спадає у ряду:

оксалатна → ацетатна → тартратна → цитратна → EG → лактатна кислота.

Із аналізу температурних залежностей швидкостей травлення CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ в бромвиділяючих травниках $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник встановлено існування компенсаційного ефекту – тобто взаємозв'язку між уявною енергією активації та передекспоненційним множником. Показано, що на компенсаційну залежність впливає характер розчинів, які використовуються для хімічного травлення, проте вона не залежить від природи напівпровідникового матеріалу.

Розроблено травильні композиції на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь та $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ для хіміко-механічного полірування CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Виявлено, що одночасна дія хімічної та механічної складової при ХМП сприяє збільшенню швидкості розчинення цих монокристалів у порівнянні з ХДП. Встановлено, що

введенням до складу базових розчинів різної кількості модифікатора в'язкості можна регулювати швидкість ХМП та отримувати травники з широким спектром швидкостей їх розчинення. Показано, що для всіх вказаних напівпровідників швидкість ХМП зменшується від 32 до 0,8 мкм/хв, а якість полірованої поверхні покращується при розведенні базового розчину в'язким компонентом в ряду:

тарtratна кислота → етиленгліколь → гліцерин.

Методами металографічного та профілометричного аналізів, атомно-силової і растрової електронної мікроскопії доведено, що поверхня досліджуваних монокристалів після травлення в розроблених полірувальних травниках гладка та однорідна. За даними рентгеноспектрального аналізу виявлено, що після обробки поверхні CdTe полірувальними розчинами співвідношення [Cd]/[Te] наближається до стехіометричного, причому на ній відсутні домішки хрому.

Розроблено та оптимізовано травильні композиції систем $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник і режими проведення операцій ХМП та ХДП поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$. Вищенаведені суміші характеризуються високою полірувальною здатністю ($R_a < 10$ нм) і можуть бути використані для контрольованого зняття тонкого шару до заданої товщини. Для фінішного ХДП з формуванням високоякісної полірованої поверхні з нанометровою шорсткістю та полірування тонких плівок рекомендується обирати травники з швидкістю ХДП 1-5 мкм/хв.

ВИСНОВКИ

1. Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями систем: $K_2Cr_2O_7 - HCl$, $K_2Cr_2O_7 - HBr$, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – цитратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – оксалатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – тартратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – ацетатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – лактатна кислоти, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь побудовано 24 діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” з виділенням концентраційних областей полірувальних, селективних та неполірувальних складів розчинів.

2. Встановлено вплив природи галогенідної кислоти (HBr, HCl) на характер і швидкість хімічного розчинення цих матеріалів у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HNaI$, розміщення і розмір концентраційних областей полірувальних розчинів.

3. Вперше встановлено вплив природи органічних кислот у складі бромвиділяючих розчинів систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник на швидкості хімічного розчинення кристалів, розміри та розташування областей полірувальних розчинів. Визначено, що збільшення концентраційного інтервалу полірувальних травників і покращення їх властивостей відбувається при поступовій заміні органічних кислот в ряду: **цитратна** → **оксалатна** → **ацетатна** → **тартратна**.

4. Встановлено, що із підвищенням вмісту цинку в складі твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ розширюються концентраційні межі полірувальних травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, зростає швидкість травлення та покращується стан полірованої поверхні в ряду: **CdTe** → **$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$** → **$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$** .

5. Виявлено, що збільшення швидкості перемішування травників сприяє зростанню швидкості ХДП, що доводить визначальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення досліджуваних напівпровідників. Із графічних залежностей швидкості ХДП від швидкості обертання диску та температури

розраховано величину уявної енергії активації та встановлено, що процес їх розчинення у полірувальних травниках лімітується дифузійними стадіями.

6. Підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник і виявлено, що на характер компенсаційної залежності впливає природа цих розчинів, а не природа напівпровідникового матеріалу.

7. Розроблено серію травників на основі розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – етиленгліколь ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) для хіміко-механічного полірування поверхні і встановлено, що введенням до складу базових полірувальних розчинів різної кількості модифікатора в'язкості ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, ЕГ, гліцерину) можна регулювати швидкість ХМП цих матеріалів та отримувати травники з широким спектром швидкостей полірування (0,8-32 мкм/хв).

8. Методами мікроструктурного аналізу, атомно-силової та растрової електронної мікроскопії досліджено стан поверхні CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ і встановлено, що ХДП і ХМП розробленими полірувальними травниками сприяє формуванню надгладкої ($R_a \leq 10$ нм) поверхні CdTe з близьким до стехіометричного співвідношенням $[\text{Cd}]/[\text{Te}]$, на якій відсутні домішки хрому.

9. Розроблено методики і режими попередньої обробки, міжопераційної промивки, фінішного ХДП, ХМП новими травниками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HNaI}$ – розчинник та створено технологічну схему обробки вказаних монокристалів для формування високоякісної полірованої поверхні. Оптимізовані склади травників можна рекомендувати для контрольованого зняття тонких шарів, фінішного полірування поверхні монокристалів і тонких плівок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гончаров Е.Г. Химия полупроводников / Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенов, Я.А. Угай. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1995. – 270 с.
2. Boyce A.J. Aspects of the geochemistry of zinc – a journey to sphalerite / A.J. Boyce, C.D. Barrie, I.M. Samson, A.E. Williams-Jones // Current perspectives on zinc deposits / ed. by S.M. Archibald, S.J. Piercey. – Dublin: Irish Association for Economic Geology, 2015. – P. 17-35.
3. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография: в 4 томах / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. – Том 2. – М. : Наука, 1979. – 360 с.
4. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай. – М. : Высш. шк., 1975. – 302 с.
5. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 92nd edition / W.M. Haynes. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 2656 p.
6. Capper P. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications / P. Capper, J. Garland. – Hoboken, New Jersey: Wiley, 2011. – 590 p.
7. Capper P. Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds (EMIS DATAREVIEWS SERIES) / P. Capper. – London: Institution of Electrical Engineers, 1994. – P. 39.
8. Акобирова А.Т. Прочностные свойства нейтронно-облученных эпитаксиальных пленок CdTe / А.Т. Акобирова, Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2018. – № 1. – С. 73-79.
9. Воротынцев В.М. Базовые технологии микро- и нанозлектроники : учеб. пособие / В.М. Воротынцев, В.Д. Скупов. – М. : Проспект, 2017. – 519 с.
10. Павлов П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М. : Высш. шк., 2000. – 493 с.
11. Зиненко В.И. Основы физики твердого тела / В.И. Зиненко, Б.И. Сорокин, И.И. Турчин. – М. : Физматлит, 2001. – 336 с.

12. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль. – М. : Металлургия, 1995. – Т. 1. – 480 с.; Т. 2. – 320 с.
13. Steininger J. Phase diagram of the Zn–Cd–Te system / J. Steininger, A.J. Strauss, R.F. Brebrick // *J Electrochem. Soc.* – 1970. – Vol. 117, No. 10. – P. 1305-1309.
14. Цуркан А.Е. Сложные полупроводники и их физические свойства / А.Е. Цуркан, О.Г. Максимова, В.И. Верлан. – Кишинев: ШТИНИЦА, 1971. – С. 128-134.
15. Radautsan S.I. The phase diagram of $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solution / S.I. Radautsan, A.E. Tsurkan, O.G. Maksimova // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1970. – Vol. 37, No. 1. – P. K9-K11.
16. Tomashik V. Cadmium–tellurium–zinc / V. Tomashik, L. Shcherbak // *Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Part 1* / ed. by Landolt-BörnsteinNewSeries. GroupIV: PhysicalChemistry. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. – Vol. 11, No. C1. – P. 269-287.
17. Dean J.A. Lange’s Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition / J.A. Dean. – McGraw Hill, Inc., 1999. – 1290 p.
18. Takahashi T. Recent progress in CdTe and ZnCdTe detectors / T. Takahashi, S. Watanabe // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2000. – Vol. 10, No. 5. – P. 100-108.
19. Rodrigues M.E. On the thermal and structural properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ in the range $0 < x < 0.3$ / M.E. Rodrigues, J.J. Alvarado-Gil, I. Delgadillo // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1996. – Vol. 158. – P. 67-72.
20. Han S.-W. Local structural properties in the terahertz semiconductor $Zn_{1-x}Cd_xTe$ / S.-W.Han // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 42, Pt. 1, No. 10. – P. 6303-6307
21. Motta N. Random distribution and miscibility of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ alloy from EXAFS / N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi // *J. Cryst. Growth.* – 1985. – Vol. 72, No. 1. – P. 205-209.

22. Комарь В.К. Кристаллы $Zn_xCd_{1-x}Te$ для полупроводниковых детекторов рентгеновского и гамма-излучения / В.К. Комарь, А.С. Герасименко, Д.П. Наливайко // Функциональные материалы для науки и техники: Сборник статей. – Харьков: Институт монокристаллов. – 2001. – С. 167-187.
23. Косяченко Л.А. Электрические свойства поверхностно-барьерных диодов на основе $CdZnTe$ / Л.А. Косяченко, И.М. Паренко, З.И. Захарчук и др. // Физ. и техн. полупр. – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 238–242.
24. Gutowski J. Proceedings of the tenth international conference on II-VI compounds / J. Gutowski, H. Heinke, D. Hommel, P. Micher // Phys. Stat. Sol. (b). Vol. 220, No. 1-2. – 2002. – P. 159-173
25. Власенко А.И. Особенности спектров фотопроводимости эпитаксиальных варизонных гетеросистем $CdTe/CdHgTe$ / А.И. Власенко, З.К. Власенко // Физ. и техн. полупр. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 52-56.
26. Косяченко Л.А. Электрические характеристики $CdHgTe$ -фотодиодов для длин волн 1.3 и 1.5 μm / Л.А. Косяченко, В.В. Кульчинский, С.Ю. Паранич., В.М. Склярчук // Журн. техн. физ. – 2006. – Т. 76, № 9. – С. 88-93.
27. Дейбук В.Г. Термодинамическая устойчивость объемных и эпитаксиальных твердых растворов $CdHgTe$, $ZnHgTe$, $MnHgTe$ / В.Г. Дейбук, С.Г. Дремлюженко, С.Э. Остапов // Физ. и техн. полупр. – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 1153-1158.
28. Paranchich S.Y. Growth and properties of V-doped $Cd_xHg_{1-x}Te$ crystals / S.Y. Paranchich, Y.S. Paranchich, M.D. Andriichuk, et al. // Inorg. Mater.. – 2001. – Vol. 37, No. 6. – P. 564-566.
29. Андронов А.А. Стимулированное и спонтанное излучение из пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ на GaAs- и Si-подложках при оптической накачке / А.А. Андронов, Ю.Н. Ноздрин, А.В. Окомельков, и др. // Прикл. физ. – 2008. – № 5. – С. 98-102.

30. Berchenko N.N. Conductivity type conversion in $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchyu, I.I. Izhnin, et al. // Opto-Electronics Review. – 2003. – Vol. 11, No. 2. – P. 93-98.
31. Исмаилов Н.Д. P - n -переходы на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, полученные облучением низкоэнергетичными ионами индия и аргона / Н.Д. Исмаилов, Э.К. Гусейнов, И.С. Гасанов, С.А. Гейдаров // Прикл. физ. – 2008. – № 1. – С. 74-76.
32. Krotkus A. Terahertz radiation from $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ photoexcited by femtosecond laser pulses / A. Krotkus, G. Molis, E. Šatkovskis // J. Luminesc. – 2005. – Vol. 113, No. 3-4. – P. 301-304.
33. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк. – К. : Іван Федоров, 2000. – 198 с.
34. Берченко Н.Н. Теллурид ртути – полупроводник с нулевой запрещенной зоной / Н.Н. Берченко, М.В. Пашковский // Усп. физ. наук. – 1976. – Т. 119, №2. – С. 223-255.
35. Балабай Р.М. Теоретичне дослідження топологічних особливостей і кількісних характеристик функції розподілу електронної густини в твердих розчинах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / Р.М. Балабай, С.С. Піскльонов // Фіз. і хімія тв. тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 558-566
36. Межиловська Л.Й. Точкові дефекти твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, Д.М. Фреїк, П.В. Жуковські // Фіз. і хімія тв. тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 792-798.
37. Мизецкая И.Б. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений A^2B^6 / И.Б. Мизецкая, Г.С. Олейник, Л.Д. Буденная и др. – К.: Наук. думка, 1986. – 160 с.
38. Raiskin E. CdTe low level gamma detectors based on a new crystal growth method / E. Raiskin, J.F. Butler // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 1988. – Vol. 35, No. 1. – P. 81-84.

39. Соколов В.А. Получение кристаллов селенида цинка и его аналогов кристаллизацией расплава под давлением / В.А. Соколов // Тр. Гос. оптич. ин-та. – 1983. – Т. 54, № 188. – С. 63-73.
40. Komar V. Characterization of CdZnTe crystals grown by HPB method / V. Komar, A. Gektin, D. Nalivajko, et al. // Nuclear Instr. Methods Phys. Res. (A). – 2001. – Vol. 458, No. 1-2. – P. 113-122.
41. Fougères P. Properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals grown by high pressure Bridgman for nuclear detection / P. Fougères, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, et al. // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 184-185. – P. 1313-1318.
42. Андрусив Н.И. Выращивание кристаллов теллурида кадмия / Н.И. Андрусив, Ю.А. Валов, Е.А. Гарибин, Л.П. Панченко // Рост кристаллов из жидкой фазы. – Новочеркасск : Изд. НПИ, 1983. – С. 65-68.
43. Glass H.L. Improvements in production of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method / H.L. Glass, A.J. Socha, C.L. Parfeniuk, D.W. Bakken// J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 184-185. – P. 1035-1038.
44. Polasz W. Characterization of cadmium–zinc tellurides crystals grown by ‘contactless’ PVT using synchrotron white beam topography / W. Polasz, D. Gillies, K. Graszka, et al. // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 182, No 1-2. – P. 37-44.
45. Репинский С.М. О кинетике и механизме реакций окисления и растворения полупроводников / С.М. Репинский // Успехи химии. – 1983. – № 6. – С. 922-935.
46. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение // К. Сангвал. – М. : Мир, 1990. – 496 с.
47. Пшеничнов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов : справочник / Ю.П. Пшеничнов. – М. : Металлургия, 1974. – 528 с.
48. Gatos H.C. The surface chemistry of metals and semiconductors / H.C. Gatos. – N.Y. : Wiley, 1960. – P. 381-406.
49. Гуревич Ю.А. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.А. Гуревич, Ю.В. Плесков. – М. : Наука, 1983. – 312 с.

50. Мямлин В.А. Электрохимия полупроводников / В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. – М. : Наука, 1965. – 338 с.
51. Gerischer H. The mechanism of decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction / H. Gerischer, W. Mindt // *Electrochim. Acta.* – 1968. – Vol. 13, No. 11. – P. 1329-1341.
52. Bogenschutz A.Z. Ätzpraxis für Halbleiter / A.Z. Bogenschutz. – München : Hanser Verlag, 1976. – 392 p.
53. Tuck V. The chemical polishing of semiconductors / V. Tuck // *J. Mater. Sci.* – 1975. – Vol. 10, No. 2. – P. 321-339.
54. Репинский С.М. Физико-химический аспект процессов на границе раздела полупроводник – раствор / С.М. Репинский // *Некот. проблемы физ. и хим. поверхн. полупроводн.* / Под ред. А.В. Ржанова. – М. : Наука, 1972. – С. 9-72.
55. Луфт Б.Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников // Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова, и др. – М. : Радио и связь, 1982. – 136 с.
56. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография / Д.А. Франк-Каменецкий. – 4-е изд. – Долгопрудный : Интеллект, 2008. – 408 с.
57. Волков А.И. Эффект сглаживания рельефа поверхности полупроводников при обработке в травителе с диффузионным контролем скорости / А.И. Волков, Р.Ф. Матвеев И.Н. Свешникова // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.* – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 595-597.
58. Kern W. Chemical etching of silicon, germanium, gallium arsenide and gallium phosphide / W. Kern // *RCA Review.* – 1978. – Vol. 39, No. 2. – P. 278-308.
59. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М. : Физматгиз, 1959. – 700 с.
60. Перевощиков В.А. Гидродинамические условия химического полирования пластин кремния / В.А. Перевощиков, В.К. Гусев // *Журн. прикл. химии.* – 1970. – Т. 43, № 6. – С. 1238-1245.

61. Перевощиков В.А. Химическое полирование пластин кремния в условиях повышенной скорости движения травителя / В.А. Перевощиков, С.Д. Бондаренко, В.К. Гусев // Журн. прик. химии. – 1970. – Т. 43, № 7. – С. 1487-1491.
62. Перевощиков В.А. Химическое полирование пластин кремния методом вращающегося диска / В.А. Перевощиков, В.К. Гусев // Журн. прик. химии. – 1971. – Т. 44, № 8. – С. 1760-1765.
63. Перевощиков В.А. О химическом полировании пластин германия / В.А. Перевощиков, В.К. Гусев // Электронная техника. – 1973. – Сер. 7, № 1. – С. 36-41.
64. Перевощиков В.А. О способах химического полирования пластин кремния / В.А. Перевощиков, В.К. Гусев // Журн. прик. химии. – 1975. – Т. 48, № 10. – С. 2108-2137.
65. Перевощиков В.А. Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников / В.А. Перевощиков, В.Д. Скупов. – Н. Новгород : Изд. ННГУ, 1992. – 200 с.
66. Хусид Л.Б. Исследование процессов химического полирования монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ / Л.Б. Хусид, Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, и др. – М.: Изд. ИРЭ АН СССР, 1979. – 36 с.
67. Englert T. Influence of the surface on the galvanomagnetic properties of tellurium / T. Englert, K. von Klitzing, R. Silbermann, G. Landwehr // Phys. Stat. Solidi (b). – 1977. – Vol. 81, No. 1. – P. 119-127.
68. Выявление дефектов в $Cd_xHg_{1-x}Te$: Пат. Японии № 5921027, МКИ Н 01 L 21/306 / Фуджицу К. – Tokke кохо. – № 24. – 1984.
69. Способ химического полирования кристаллов на основе твердых растворов $A^{II}B^{VI}$: А.с. № 1136504 СССР, Н 01 L 21/326 / Рогов В.В.
70. Состав для полирования полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$: А.с. № 1061659 СССР, Н 01 L 21/306 / Инденбаум Г.В.
71. Орлов Ю.Ф. Химическое растворение монокристаллов селенида и теллурида кадмия в растворах оксида хрома (VI) в галогенводородных

- кислотах HF и HCl / Ю.Ф. Орлов, М.Ш. Комисарчик // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 1. – С. 32-35.
72. Popovych D. A complex study of structural imperfections of the CdTe and CdTe: Cl crystals grown by the sublimation method / D. Popovych, I.V. Kurylob, I.O. Rudyi, et al. // Phys. Solid State. – 2010. – Vol. 52, No. 12. – P. 2472–2478.
 73. Feychuk P. Growing the high-resistive $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ single crystals from a vapor phase / P. Feychuk, O. Kopyl, I. Pavlovich, L. Shcherbak // Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2005. – Vol. 8, No. 1. – P. 110-113.
 74. Hähnert I. New defect etchants for CdTe and $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / I. Hähnert, M. Schenk // J. Cryst. Growth. – 1990. – Vol. 101. – P. 251-255.
 75. Benson J.D. Characterization of dislocations in (112)B HgCdTe/CdTe/Si / J.D. Benson, L.O. Bubulac, P.J. Smith, et al. // J. Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, No. 7. – P. 1080-1086.
 76. Benson J. Structural analysis of CdTe heteroepitaxy on (211) Si / J. Benson, R. Jacobs, J. Markunas, et al. // J. Electron. Mater. – 2008. – Vol. 37. – P. 1231-1236.
 77. Benson J. Topography and dislocations in (112)B HgCdTe/CdTe/Si / J. Benson, P. Smith, R. Jacobs, et al. // J. Electron. Mater. – 2009. – Vol. 38. – P. 1771-1775.
 78. Farrell S. Comparison of the Schaake and Benson etches to delineate dislocations in HgCdTe layers / S. Farrell, Mulpuri V. Rao, G. Brill // J. Electron. Mater. – 2013. – Vol. 42, No. 11. – P. 3097-3103.
 79. Yakushev M.V. HgCdTe heterostructures on Si(310) substrates for infrared photodetectors / M.V. Yakushev, D.V. Brunev, V.S. Varavin, et al. // Optoelectron., Instr. Data Proc. – 2009. – Vol. 45, No. 4. – P. 301-307.
 80. Yakushev M.V. Defects in the crystal structure of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ layers grown on the Si (310) substrates / M.V. Yakushev, A.K. Gutakovsky, I.V. Sabinina, Yu.G. Sidorov // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, No. 7. – P. 926–934.

81. Чухненко П.С. Хімічне травлення легованих елементами IV групи монокристалів CdTe водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ / П.С. Чухненко, В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, та ін. // Наук. вісник Чернів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2009. – Вип. 473. – С. 43-46.
82. Томашик З.Ф. Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr} +$ лимонная кислота / З.Ф. Томашик, П.С. Чухненко, В.Г. Иваницкая, и др. // Неорг. матер. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 157-161.
83. Чухненко П.С. Вплив рН травильної композиції складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на хімічне розчинення нелегованого та легovanого CdTe елементами IV-A підгрупи / П.С. Чухненко, В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик // XVIII Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених, 27 червня-01 липня 2011 р.: Збір. матер. конф. – Харків. – 2011. – С. 209
84. Чухненко П.С. Дослідження механізму розчинення кристалів нелегованого та легovanого елементами IV-A підгрупи CdTe у травильній системі складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ / П.С. Чухненко, В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, та ін. // Наук. вісник Чернів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – Вип. 581. – С. 30-34.
85. Чухненко П.С. Формування полірованої поверхні нелегованого та легovanого елементами IV групи CdTe травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} -$ цитратна кислота / П.С. Чухненко, В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, та ін. // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 171-175.
86. Чухненко П.С. Хіміко-динамічне полірування поверхні CdTe травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} -$ щавлева кислота / П.С. Чухненко, Ю.Б. Халавка, В. Г. Іваніцька, та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 178-183.
87. Chukhnenko P. Developing the slow polishing etchants $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} -$ acetic acid for undoped and doped CdTe / P. Chukhnenko, V. Ivanits'ka, Z. Tomashik, V. Tomashik, I. Stratiychuk // The XVIIIth Intern. Seminar on Physics and Chemistry of Solids. : Book of Abstracts. – Lviv. – 2012. – P. 20.

88. Томашик В.Н. Селективное травление халькогенидов цинка, кадмия и ртути / В.Н.Томашик // Неорган. материалы. –1995. – Т. 31, № 3. – С. 313-317.
89. Окрепка Г.М. Селективне травлення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ / Г.М. Окрепка, В.М. Томашик // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 711-715.
90. Inoue M. Etch pits and polarity in CdTe crystals / M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi // J. Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33, No. 8. – P. 2578-2582
91. Faschinger W. Selective etching and photoluminescence of epitaxial CdTe films on GaAs substrates / W. Faschinger, K. Lischka, H. Sitter // Chemtronics. –1987. – Vol. 2, No. 1. – P. 28-31.
92. Lu Y.C. Etching on polar (111) surfaces of CdTe crystals studied with Auger electron spectroscopy / Y.C. Lu, C.M. Stahle, R.S. Feigelson, I. Morimoto // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol 62, No. 11. – P. 4453-4459.
93. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников / В.А. Перевоицков // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5-29.
94. Lu Y.C. Etch pit studies in CdTe crystals / Y.C. Lu, R.K. Route, D. Elwell, R.S. Feigelson // J. Vac. Sci. Technol. A. –1985. – Vol.3, No.1. – P. 264-270.
95. Koziejowska A. On the thermodynamic theory of dislocation etch-pit formation / A. Koziejowska, K. Sangwal // Cryst. Res. Technol. –1985. – Vol. 20, No. 4. – P. 545-560.
96. Guergouri K. Study of the effect of polarity and of dislocations on the electrical and optoelectronic properties of p-type $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ / K. Guergouri, E. Teyar, R. Triboulet // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 216. – P. 127-133.
97. Kolesnikov N.N. Growth and characterization of p-type $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) / N.N. Kolesnikov, A.A. Kolchin, D.L. Alov, et al. // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol.174. – P. 256-262.

98. Zha G.Q. The research of CdZnTe (111)B surface with synchrotron radiation photoemission spectroscopy / G.Q. Zha, W.Q. Jie, T.T. Tan, et al. // *J. Mater. Res.* – 2009. – Vol. 24. – P. 1639-1641.
99. Brandt G. Characterization of CdTe crystals by chemical etching and cathodoluminescence measurements / G. Brandt, H. Ennen, R. Moritz, W. Rothmund // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – Vol. 101. – P. 226-231.
100. Nakagawa K. Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy / K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi // *Appl. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 34, No.9. – P. 574-575.
101. Bissoli F. Stoichiometry related defects in CdTe crystals / F. Bissoli, N. Armani, G. Salviati, et al. // *Phys. Status Solidi (c)*. – 2004. – Vol. 1, No. 4. – P. 735-738.
102. Everson W.J. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy / W.J. Everson, C.K. Ard, J.L. Sepich, et al. // *J. Electron. Mater.* – 1995. – Vol. 24, No.5. – P. 505-510.
103. Jianrong Y. Dislocation assessment of CdZnTe by chemical etching on both {111}B and {211}B faces / Y. Jianrong, G. Huiming, C. Xinqiang, et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – Vol. 234, No. 2–3. – P. 337-342.
104. Панчук О.О. Травление теллурида кадмия в азотнокислых растворах бихромата калия / О.О. Панчук, А.А. Сава, В.Н. Томашик // *Электронная техника. Сер.6 Материалы.* – 1990. – Т. 248, № 3. – С. 49-53.
105. Способ химико-механического полирования теллурида кадмия: А.с. 1649963 СССР, МКИ Н 01 L 21/302 / Панчук О.О., Сава А.А., Томашик В.Н., Фомин А.В. (СССР).
106. Способ обработки теллурсодержащих материалов: А.с. 1604091 СССР, МКИ Н 01 L 21/306 / Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. и др. (СССР).
107. Patterson M.H. Surface layers on cadmium telluride / M.H. Patterson, R.H. Williams // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1978. – Vol.11, No. 5. – P. L83-L88.

108. Villegas I. Formation of ordered, nonreconstructed CdTe(111) surfaces electrochemically / I. Villegas, L.J. Stickney // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138, No.5. – P. 1310-1316.
109. Hossain A. Effect of chemical etching on the surface roughness of CdZnTe and CdMnTe gamma radiation detectors / A. Hossain, S. Babalola, A.E. Bolotnikov, et al. // *Proc. of SPIE.* – 2008. – Vol. 7079. – P. 70791E.
110. Dremlyuzhenko S.G. State of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ surface depending on treatment type / S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, I.M. Rarenko, et al. // *Semicon. Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2004. – Vol. 7, No. 1. – P. 52-55.
111. Dremlyuzhenko S.G. Effect of treatment on the CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ surface stoichiometry / S.G.Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, A.I. Savchuk, P.M. Fochuk // *Phys. Status Solidi (b).* – 2007. – Vol. 244, No. 5. – P. 1650-1654.
112. Srivastav V. Overview of etching technologies used for HgCdTe / V. Srivastav, R. Pal, H.P. Vyas // *Opto-Electronics Review.* – 2005. – Vol. 13, No. 3. – P. 197-211.
113. Dreifus D.L. Low temperature device processing technology for II-VI semiconductors / D.L. Dreifus, R.M. Kolbas, B.P. Sneed, J.F. Schetzina // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1990. – Vol. 161. – P. 323-328.
114. Gu R. Investigation of substrate effects on interface strain and defect generation in MBE-grown HgCdTe / R. Gu, W. Lei, J. Antoszewski, et al. // *J. Electron. Mater.* – 2016. – Vol. 45. – P. 4596-4603.
115. Wang W. Molecular beam epitaxy of HgCdTe on (211)B CdZnTe / W. Wang, L. Chen, R. Gu, et al. // *Proc. of SPIE.* – 2012. – Vol. 8419. – P.84190U.
116. Huang H. Micro-photoluminescence and micro-Raman spectra of MOCVD $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ epitaxial films / H. Huang, J.J. Xu, H.J. Qiao, et al. // *Semicond. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 16, No. 11. – P. L85-L88.
117. Shen C. Effects of thermal annealing on HgCdTe/CdTe/Si (211) by MBE / C.Shen, R. Gu // *Proc. of SPIE.* – 2011. – Vol. 8193. – P. 81932P.

118. Fedyaeva O.A. Impurity and phase compositions of the surface of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions / O.A.Fedyaeva // Russ. J. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 85, No. 7. – P. 1211-1215.
119. Agnihotri O.P. Photon-induced modifications in cadmium telluride/mercury cadmium telluride heterostructure interfaces / O.P. Agnihotri, H.K. Sehgal, R. Pal, V. Gopal // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, No. 9. – P. 1330-1332.
120. Makhniy V.P. Semiinsulating layers of cadmium telluride / V.P. Makhniy // Techn. Phys. – 2005. – Vol. 50, No. 11. – P. 1513-1514.
121. Makhniy V.P. Perspective of surface modification of CdTe single crystal substrate for creation of photosensitive barrier structures / V.P. Makhniy, N.V. Skrypnik, Yu.N. Boyko // Semicond. Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2009. – Vol. 12, No. 2. – P.143-146.
122. Maslyanchuk O.L. Comparative study of X- and γ -ray detectors with MoO_x , TiO_x and TiN Schottky contacts / O.L. Maslyanchuk, M.M. Solovan, V.V. Brus, et al. // IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 21-28 Oct. – Atlanta, USA, 2017.
123. Kosyachenko L.A. Charge transport mechanisms in Schottky diodes based on low-resistance CdTe:Mn / L.A. Kosyachenko, N.S. Yurtsenyuk, I.M. Rarenko, et al. // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, No. 7. – P. 916-924.
124. Machniy V.P. Mechanisms of current flow in Au-CdTe contacts with a modified surface / V.P. Machniy, N.J Skrypnik // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, No. 3. – P. 312-315.
125. Makhniy V.P. Properties of CdSe heterolayers obtained by isovalent substitution on CdTe substrates / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, I.V. Tkachenko, A.M. Slyotov // Semicond. Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – Vol. 15, No. 4. – P. 338-339.
126. Gorley P.M. Surface-barrier solar cells based on monocrystalline cadmium telluride with the modified boundary / P.M. Gorley, V.P. Makhniy, P.P. Horley, et al. // Solar Energy / ed. by Radu D. Rugescu. – Vukovar, Croatia : Intech, 2010. – P. 25-43.

127. Kosyachenko L.A. Special features of conductivity of semi-intrinsic CdTe and CdZnTe single crystals used in X- and γ -ray detectors / L.A. Kosyachenko, E. Dieguez, T. Aoki, et al. // Proc. of SPIE. – 2010. – Vol. 7805. – P. 78051I.
128. Kosyachenko L.A. Features of the mechanism of electrical conductivity of semiinsulating CdTe crystals / L.A. Kosyachenko, O.L. Maslyanchuk, S.V. Melnychuk, et al. // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44, No. 6. – P. 699-704.
129. Fomenko L.S. Study of the local defect structure of CdTe-Ge crystals by microindentation / L.S. Fomenko, S.V. Lubetnets, P.I. Feichuk, L.P. Shcherbak // Phys. Solid State ©. – 1998. – Vol. 40, No. 2. – P. 238-242.
130. Галочкін О.В. Бар'єрні структури на CdTe та Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te, отримані лазерною перекристалізацією поверхні / О.В. Галочкін, М.М. Рижук, Б.М. Грицюк, та ін. // Наук. вісник Чернів. ун-ту. Сер. Фізика, електроніка. – 2005. – Вип. 268. – С. 54-56.
131. Томашик В.Н. Химическое травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорг. матер. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 717-718.
132. Томашик В.Н. Жидкофазное травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} и физико-химические процессы на границе раздела (обзор) / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.В. Любченко, А.В. Фомин // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 1994. – № 28. – С. 3-15.
133. Bayhan H. Effects of post deposition treatments on vacuum evaporated CdTe thin films and CdS/CdTe heterojunction devices / H. Bayhan, C. Ercelebi // Turkish J. Phys. – 1998. – Vol. 22, No. 5. – P. 441-451.
134. Dharmadasa I.M. Aging effects and Auger depth profiling studies of Sb/n-CdTe contacts / I.M. Dharmadasa, C.J. Blomfield, G.E. Gregory, J. Haigh // Semicond. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 9, No. 2. – P. 185-187.
135. Gaugash P. Etching of cadmium telluride / P. Gaugash, A.G. Milnes // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128, No. 4. – P. 924-926.

136. Danaher J.W. Chemical etching of crystals and thin film cadmium telluride / J.W. Danaher, L.E. Lyons, G.D. Morris, et al. // Appl. Surf. Sci. – 1986. – Vol. 27, No. 6. – P. 139-147.
137. Jafarov M.A. ZnS/Cu₂ZnSnS₄/CdTe/In thin film structure for solar cells / M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, S.A Jahangirova // J. Adv. Phys. – 2018. – Vol. 14, No. 2. – P. 5435-5441.
138. Ojo A.A. The influence of ZnS crystallinity on all-electroplated ZnS/CdS/CdTe graded bandgap device properties / A.A.Ojo, H.I. Salim, I.M. Dharmadasa // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2018. – Vol. 29, No. 16. – P. 13631-13642.
139. Green M.A. Solar cell efficiency tables (version 42) / M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et al. // Progr. Photovolt. Res. Appl. – 2013. – Vol. 21, No. 5. – P. 827-837.
140. Pascu L. Studies on thin film CdTe/CdS structures / L. Pascu, E.J. Popovici, E. Indrea, et al. // Proc. of SPIE. – 2000. – Vol. 4068. – P. 117-123.
141. Lee J.H. Effect of the growth temperature on the properties of CdTe thin films for solar cell applications / J.H. Lee, Y. Park, K. Yang // Jpn. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40, No. 12. – P. 6741-6746.
142. Bayhan H. Tunneling-enhanced recombination in polycrystalline CdS/CdTe solar cells / H. Bayhan // Turk. J. Phys. – 2006. – Vol. 30, No. 2. – P.109-114.
143. Fathy M. Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications / M. Fathy, S. Elyamny, S. Mahmoud, A.E.-H.B. Kashyout // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – Vol. 10, No. 8. – P. 6030-6043.
144. Patent US 9 065 005 B2. Method and apparatus for making a solar panel that is partially transparent / A.N. Brunton. – № 13/389,833; Заявл. 23.07.2015.
145. Mellikov E. Powder materials and technologies for solar cells / E. Mellikov, J. Hiie, M. Altosaar // Int. J. Mater. Prod. Technol. – 2007. – Vol. 28, No. 3-4. – P. 291-311.

146. Spalatu N. Properties of the CdCl_2 air-annealed CSS CdTe thin films / N. Spalatu, J. Hiie, V. Valdna, et al. // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 44. – P. 85-95.
147. Potlog T. Analysis of fill factor losses in thin film CdS/CdTe photovoltaic devices / T. Potlog, N. Spalatu, V. Ciobanu, et al. // *Mold. J. Phys. Sci.* – 2010. – Vol. 9. – P. 363-367.
148. Томашик В.Н. Травление CdTe сернокислыми растворами бихромата калия / В.Н. Томашик, О.О. Панчук, З.Ф.Томашик // *Неорг. матер.* –1995. – Т. 31, № 8. – С. 1023-1026.
149. Zakrzewski J. Photothermal investigation of surface defects of pure semiconducting A^2B^6 materials / J. Zakrzewski, M. Malinski, K. Strzalkowski, et al. // *Int. J. Thermophys.* – 2012. – Vol. 33, No. 4. – P. 733-740.
150. Williams J.P. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the interaction and chemical passivation of chemically etched (100) oriented $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.226$) utilizing chromium and aluminum / J.P. Williams, S.P. Wilks, R.H. Williams // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1995. – Vol. 13, No. 6. – P. 2676-2683.
151. Yonenaga I. Dynamics and characters of dislocations in ZnSe / I. Yonenaga, K. Watanabe, S. Itoh // *J. Mater Sci.* – 2006. – Vol. 41, No. 9. – P. 2601-2604.
152. Ohno T. Surface cleaning with hydrogen plasma for low-defect-density ZnSe homoepitaxial growth / T. Ohno, A. Ohki. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1998. – Vol. 16, No. 4. – P. 2539-2545.
153. Langa S. Porous II-VI vs. porous III-V semiconductors / S. Langa, I.M. Tiginyanu, E. Monaico, H. Foll // *Phys. Status Solidi (c)*. – 2011. – Vol. 8, No. 6. – P. 1792-1796.
154. Орлова Г.М. Кинетические закономерности травления соединений $A^{II}B^{VI}$ / Г.М. Орлова, Т.П. Ермолаева // *Журн. прикл. химии*. –1981. – Т. 54, № 9. – С. 1960-1963.
155. Томашик В.Н. Травление CdTe растворами системы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HCl-H}_2\text{O}$ / В.Н. Томашик, О.О. Панчук, А.А. Сава, З.Ф. Томашик // *Неорг. матер.* – 1995. – Т. 31, № 9. – С. 1241-1244.

156. Illing M. Fabrication of CdZnSe/ZnSe quantum dots and quantum wires by electron beam lithography and wet chemical etching / M. Illing, G. Bacher, T. Kummell, et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1995. – Vol. 13, No. 6. – P. 2792-2796.
157. Herz K. Biexciton formation in Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe quantum-dot and quantum-well structures / K. Herz, T. Kummell, G. Bacher, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56, No. 23. – P. 15261-15263.
158. Takahashi N. Magnetoluminescence in quantum dots and quantum wires of II–VI diluted magnetic semiconductors / N. Takahashi, K. Takabayashi, I. Souma, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, No. 9. – P. 6469-6471.
159. Захарук З.І. Стан поверхні телуриду кадмію після різних способів обробки / З.І. Захарук, І.М. Паренко, О.М. Крилюк, та ін. // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 12. – С. 97-99.
160. Поп С.С. Фізична електроніка / С.С.Поп, І.С. Шароді. – Львів : Євросвіт, 2001. – 250 с.
161. Chayka M.V. Optimization of bromine-emerging etching compositions K₂Cr₂O₇–HBr–ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te / M.V. Chayka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, et al. // *Functional Materials.* –2019. –Vol. 26, No. 1. – P. 189-196.
162. Duff M.C. Characterization of detector grade CdZnTe material from Redlen technologies / M.C. Duff, A. Burger, M. Groza // *Proceedings of SPIE.* – 2008. – Vol. 7079. – P. 70790T.
163. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем / Ф.С.Новик. – М. : Металлургия, 1985. – 256 с.
164. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г.Зедгинидзе. – М. : Наука, 1976. – 390 с.
165. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных смесей / И.Г.Зедгинидзе// *Заводск. лабор.* – 1978. – № 5. – С. 45-56.

166. Новик Ф.С. Математическое планирование эксперимента в материаловедении / Ф.С.Новик. – М. : Изд. МИСИС., 1979. – 74 с.
167. Томашик В.Н. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников / В.Н. Томашик, А.А. Сава // Заводск. лабор. – 1987. – Т. 53, № 7. – С. 65.
168. Mankiewicz R. The story of mathematics / R. Mankiewicz. – Princeton : Princeton University Press, 2004. – P. 158.
169. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов.– Нижний Новгород - М. : Техносфера, 2004. – 144 с.
170. Дремлюженко С.Г. Термодинамический прогноз и потенциометрические исследования процессов растворения $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в кислых и щелочных средах / С.Г. Дремлюженко, А.Г. Волощук, З.И. Захарук, И.Н. Юрийчук // Неорг. матер. – 2008. – Т. 71, № 1. – С. 2241-2244.
171. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
172. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под. ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. – 3-изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991.– 432 с.
173. Nahlovskyy B.V. Preparation of electric contacts on semi-insulating cadmium telluride / B.V. Nahlovskyy, P. Moravec, R. Grill, G.M. Okrepka // Nucl. Instrum Meth. Phys. Res. – 2011. – Vol. 633. – P. 89-91.
174. Zazvorka J. Contactless resistivity and photoconductivity correlation to surface preparation of CdZnTe / J. Zazvorka, J. Franc, P. Moravec, et al. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – Vol. 315, No. 1. – P. 144-148.
175. Томашик В.Н. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы H_2O_2-HBr / В.М. Томашик, Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик // Неоргю матер. –2002. – Т. 38, № 5. – С. 535-538.
176. Tomashik Z.F. Polishing of InSb in $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl$ (oxalic acid) solutions / Z.F. Tomashik, N.V. Kusiak, V.N. Tomashik, S.G. Danilenco // Proc. of SPIE. – 2001. – Vol. 4355. – С. 294–298.

177. Окрепка Г.М. Застосування водних розчинів $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ для хімічного полірування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.І. Гнатів // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 854-858.
178. Гнатів І.І. Хімічне травлення монокристалів CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ травильними розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 618-621.
179. Чернюк О.С. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота (цитратна, тартратна та оксалатна) кислота / О.С. Чернюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, В.І. Гриців // Вопр. хім. и хім. технол. – 2004. – № 5. – С. 194-198.
180. Томашик З.Ф. Формирование полированных поверхностей монокристаллов PbTe и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ бром-выделяющимитравителями $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –этиленгликоль / З.Ф. Томашик, Г.П. Маланич, В.Н. Томашик, и др. // Вопр. хім. и хім. технол. – 2012. – № 4. – С. 120-125.
181. Инденбаум Г.В. Травление дислокаций в монокристаллах CdTe / Г.В. Инденбаум, Р.П. Бароненкова, Н.М. Бойных // Физ. и хім. обраб. матер. – 1971. – № 2. – С. 91-96.
182. Способ химической резки теллурсодержащих материалов: А.с.1375138 СССР, Н 01 L 21/302 / Кравецкий М.Ю., Сава А.А., Фомин А.В. и др. (СССР).
183. Сава А.А. Химическое растворение теллурида кадмия в растворах системы $\text{Br}_2\text{--HBr}$ / А.А. Сава, В.Н. Томашик, А.В. Фомин, и др.// Изв. АН. СССР. Неорг. матер. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1997-2001.
184. Венгель П.Ф. Химическое травление теллурида кадмия растворами брома в бромистоводородной кислоте / П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 4. – С. 923-925.
185. Таблицы физических величин : Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

186. Чайка М.В. Хімічна взаємодія CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / М.В. Чайка, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // Вопр. хим. и хим. технол. – 2018. – № 1. – С. 51-56.
187. Чайка М. Хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних сумішах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / М. Чайка, Р. Денисюк, З. Томашик, В. Томашик // XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31 травня 2017 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2017. – Н13.
188. Чайка М.В. Формування полірованої поверхні монокристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання”, 5-7 квітня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2017. – С. 26-27.
189. Чайка М.В. Особливості формування бромвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні CdTe / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 194-197.
190. Lide D.R. CRC Handbook of chemistry and physics: 89th edition / D.R. Lide.– London : CRC Press, Taylor & Francis, 2009. – 2736 p.
191. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 2 / под об. ред. Ю.В. Поконовой, В.И. Страхова. – СПб. : АНО НПО “Мир и Семья”, 2007. – 1142 с.
192. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск. : Современ. школа, 2005. – 608 с.
193. Elert G. Viscosity – the Physics Hypertextbook / G. Elert // <http://physics.info/viscosity> від 26.05.2017.
194. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 95th edition / W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014. – 2666 p.

195. Гуменюк О.Р. Химическое травление CdTe и твердых растворов на его основе в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2002. – №. 37. – С. 147-149.
196. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М.Томашик, та ін. // Вопр. хим. и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 99-106.
197. Чайка М.В. Хімічне травлення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ – ацетатна кислота / М. В. Чайка, З. Ф. Томашик, В. М. Томашик, та ін. // Наук. вісник Чернів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2018. – Вип. 805. – С. 46-52.
198. Чайка М.В. Вплив природи органічного компонента на хімічне розчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ – розчинник / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Д.Ю. Панасюк // Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17-18 травня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2017. – С. 125-128.
199. Чайка М.В. Хімічне розчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ – тартратна кислота / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // XX Укр. конф. з неорг. хімії, 17-20 вересня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Дніпро, 2018. – С. 91
200. Чайка М. Особливості хімічного розчинення CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / М. Чайка, З. Томашик, Р. Денисюк, Д. Панасюк, В. Томашик, Г. Маланич // XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5 червня 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019. – С. 318.
201. Yatsimirskii K.B. Instability Constants of Complex Compounds / K.B. Yatsimirskii, V.P. Vasil'ev. – Boston, MA : Springer US, 1995.– 218 p.
202. Дремлюженко С.Г. Зміна дефектності та складу поверхні CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в залежності від обробки / С.Г. Дремлюженко,

- З.І. Захарук, П.М. Фочук, А.Й. Савчук // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2007. – Т. 8, № 4. – С.748-752.
203. Chayka M.V. Removing of thin layers from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $HBr - K_2Cr_2O_7 -$ ethylene glycol etching compositions / M.V. Chayka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk // XVI Intern. Conf. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory of Professor Dmytro Freik), May 15-20, 2017 : Materials. / Ed.by Prof. Prokopiv V.V.– Ivano-Frankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – P. 182.
204. Білобров О.М. Електрохімічні процеси при розчиненні $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ в $K_2Cr_2O_7-HBr$ -етиленгліколь / О.М. Білобров, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, М.В. Чайка // Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17-18 травня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2017. – С. 49-50.
205. Панасюк Д.Ю. Закономірності хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ бромвиділяючими травильними композиціями $K_2Cr_2O_7-HBr$ -етиленгліколь / Д.Ю. Панасюк, М.М. Войналович, Є.І. Чмут, М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 168-170.
206. Чайка М.В. Електрохімічні процеси при розчиненні CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, Д.Ю. Панасюк, В.М. Томашик // III Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17 квітня 2019 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2019. – С. 245-247.
207. Chayka M.V. Development of method of removing of thin layers from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ lactic acid etchants / M.V. Chayka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk, G.P. Malanych // XVII Intern. Freik Conf. Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosystems, May 20-25, 2019 : Abstract book / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-

- Frankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. – P. 142.
208. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
209. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1971. – 251 с.
210. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М. : Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
211. Ema T. Compensation effect between differential activation enthalpy and entropy in subtilisin-catalyzed kinetic resolutions of secondary alcohol / T. Ema, K. Yamaguchi, Y. Wakasa, et al. // Chem. Lett. – 2000. – Vol. 29, No. 7. – P. 782-783.
212. Казаков В.П. Компенсационный эффект в кинетике реакций комплексных ионов переходных элементов / В.П.Казаков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. № 3. –1968. – № 7. – С. 102-112.
213. Кусяк Н.В. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з бромвиділяючими травильними композиціями // Дис. ... канд. хім. наук :02.00.01 – Львів, 2003. – 211 с.
214. Гуменюк О.Р. Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия CdTe с растворами системы H_2O_2 –HI–молочная кислота / О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук // Конденс. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 3. – С. 242-246.
215. Стратийчук И.Б. Проявление компенсационного эффекта в кинетике химического взаимодействия поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ с травильными композициями на основе H_2O_2 / И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, Э.М. Лукиянчук // Міжн конф. “Сучасні проблеми фізичної хімії”, 31 серпня-2 вересня 2004 р. : Матер. Міжн. конф. – Донецьк. 2004. – С. 148.
216. Фейчук П.І. Травление монокристаллов CdTe / П.І. Фейчук, Р.Н. Феш, О.Э. Панчук, Л.П. Щербак // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 1118-1119.

217. Chayka M.V. Chemical-mechanical polishing of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ single crystal surfaces by $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – solvent etchants / M.V. Chayka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, et al. // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 2. – P. 412-418.
218. Андріюк Т.В. Хіміко-механічна взаємодія поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ з бромвиділяючими травильними композиціями / Т.В. Андріюк, М.В. Чайка, Р.О. Денисюк, Ю.О. Тітов // III Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17 квітня 2019 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2019. – С. 177-178.
219. Чайка М.В. Розробка і оптимізація методики хіміко-механічного полірування поверхні $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь / М.В. Чайка, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання”, 4-6 квітня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2018. – С. 28-29.
220. Чайка М.В. Розробка і оптимізація травників $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь для хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // 8 Міжн. наук.-техніч. конф. “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, 28 травня-1 червня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Одеса, 2018. – С. 172.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Чайка М.В. Хімічна взаємодія CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr$ (HCl) / **М.В.Чайка**, Р.О.Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М.Томашик // Вопр. хим. и хим. технол. – 2018. – № 1. – С. 51-56.
2. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Вопр. хим. и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 99-106.
3. Чайка М.В. Хімічне травлення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ацетатна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, Р.О. Денисюк // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. – 2018. – Вип. 805: Хімія. – С. 46-52.
4. Chayka M.V. Optimization of bromine-emerging etching compositions $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 1. – P. 189-196.
5. Chayka M.V. Chemical-mechanical polishing of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ single crystal surfaces by $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ solvent tchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 2. – P. 412-418.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Чайка М. Хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних сумішах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / **М. Чайка**, Р. Денисюк, З. Томашик, В.Томашик // XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31 травня 2017 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2017. – Н13 (*заочна участь*).
2. Chayka M.V. Removing of thin layers from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $HBr - K_2Cr_2O_7 - ethylene glycol$ etching compositions / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk // XVI Intern. Conf. Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory of Professor Dmytro Freik), May 15-20, 2017 : Materials / Ed. by Prof. Prokopiv V.V.– Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 182 (*заочна участь*).
3. Чайка М.В. Вплив природи органічного компонента на хімічне розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - розчинник$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Д.Ю. Панасюк // Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17-18 травня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2017. – С. 125-128 (*усна доповідь*).
4. Чайка М.В. Формування полірованої поверхні монокристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr (HCl)$ / **М.В.Чайка** // Конф/ молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання”, 5-7 квітня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2017. – С. 26-27 (*усна доповідь*).
5. Чайка М.В. Розробка і оптимізація методики хіміко-механічного полірування поверхні $Cd_xHg_{1-x}Te$ травниками $K_2Cr_2O_7 - HBr - етиленгліколь$ / **М.В.Чайка**, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання”, 4-6 квітня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2018. – С. 28-29 (*усна доповідь*).
6. Чайка М.В. Особливості формування бромвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні CdTe / **М.В. Чайка**,

- З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 194-197 (*усна доповідь*).
7. Чайка М.В. Розробка і оптимізація травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь для хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // 8 Міжн. наук.-техн. конф. “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, 28 травня-1 червня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Одеса, 2018. – С. 172 (*заочна участь*).
8. Чайка М.В. Хімічне розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – тартратна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // XX Укр. конф. з неорг. хімії, 17-20 вересня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Дніпро, 2018. – С. 91 (*заочна участь*).
9. Чайка М.В. Електрохімічні процеси при розчиненні CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, Д.Ю. Панасюк, В.М. Томашик // III Всеукр. наук. конф. “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 17 квітня 2019 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2019. – С. 245-247 (*усна доповідь*).
10. Chayka M.V. Development of method of layers removing from the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ surfaces by the $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – lactic acid etchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk, G.P. Malanych // XVII Intern. Freik Conf. Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosystems, May 20-25, 2019 : Abstract book / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 142 (*заочна участь*).
11. Чайка М. Особливості хімічного розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$ / **М. Чайка**, З. Томашик, Р. Денисюк, Д. Панасюк, В. Томашик, Г. Маланич // XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, 2-5 червня 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019. – 318 (*заочна участь*).